Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire
Pest Management Regulatory Agency

Directive d'homologation

DIR2006-01

Harmonisation de l'orientation pour les études de la dissipation des pesticides chimiques en milieu terrestre au champ, dans le cadre de l'Accord de libre-échange nord-américain

L'objet du présent document est de présenter une orientation harmonisée pour les études de la dissipation des pesticides chimiques classiques en milieu terrestre au champ afin de répondre aux exigences en données sur les caractéristiques chimiques et le devenir des pesticides dans l'environnement. Les lignes directrices harmonisées ont été élaborées conjointement avec la United States Environmental Protection Agency (EPA) dans le cadre du Groupe de travail technique sur les pesticides de l'Accord de libre-échange nord-américain (ALENA). Elles sont basées sur les principes d'orientation publiés dans la circulaire à la profession T-1-255, *Guide d'homologation des pesticides au Canada : chimie et devenir dans l'environnement*.

D'autres éléments se trouvent dans l'introduction des lignes directrices annexées, intitulées *Document d'orientation de l'ALENA pour effectuer les études de la dissipation en milieu terrestre au champ*.

(also available in English)

Le 30 mars 2006

Ce document est publié par la Division des nouvelles stratégies et des affaires réglementaires, Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire. Pour de plus amples renseignements, veuillez communiquer avec :

Publications
Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire
Santé Canada
2720, promenade Riverside
I.A 6605C
Ottawa (Ontario)
K1A 0K9

Internet : pmra_publications@hc-sc.gc.ca
www.pmra-arla.gc.ca
Service de renseignements :
1 800 267-6315 ou (613) 736-3799
Télécopieur : (613) 736-3758

Santé Canada Health Canada

Canada

ISBN : 0-662-71469-5 (0-662-71470-9)
Numéro de catalogue : H113-3/2006-1F (H113-3/2006-1F-PDF)

© Sa Majesté la Reine du chef du Canada, représentée par le ministre des Travaux publics et Services gouvernementaux Canada 2006

Tous droits réservés. Il est interdit de reproduire ou de transmettre l'information (ou le contenu de la publication ou produit), sous quelque forme ou par quelque moyen que ce soit, enregistrement sur support magnétique, reproduction électronique, mécanique, ou par photocopie, ou autre, ou de l'emmagasiner dans un système de recouvrement, sans l'autorisation écrite préalable du ministre des Travaux publics et Services gouvernementaux Canada, Ottawa, Ontario K1A 0S5.

Document d'orientation de l'ALENA pour effectuer les études de la dissipation en milieu terrestre au champ

United States Environmental Protection Agency
Office of Pesticide Programs
Environmental Fate and Effects Division

et

Santé Canada
Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire
Division de l'évaluation environnementale

Table des matières

I. Introduction 1
- A. Le modèle conceptuel 2
- B. Modules additionnels pour l'étude 6
- C. Utilisation des résultats de l'étude de la dissipation terrestre au champ 8
  - 1. Évaluation du modèle 9
  - 2. Contribution aux modèles de devenir et de transport dans l'environnement 10
  - 3. Évaluation de l'exposition terrestre 10
  - 4. Évaluations affinées du risque 11
- D. Principe de l'étude 11
- E. Applicabilité de l'essai 12

II. Description de la méthode 12
- A. Renseignements sur la substance à l'essai 12
- B. Systèmes de parcelles au champ 14
- C. Choix du site 16
- D. Conception des parcelles pour l'étude au champ 17
- E. Procédure 18
  - 1. Caractérisation du site 18
  - 2. Application de la substance à l'essai 20
  - 3. Durée de l'étude 22
  - 4. Gestion 22
  - 5. Irrigation 22
  - 6. Conditions environnementales et suivi 23
  - 7. Échantillonnage du sol 24
  - 8. Échantillonnage d'autres sources 31
  - 9. Stratégies d'échantillonnage pour augmenter la sensibilité 33

III. Données : analyse, interprétation et rapports 33
- A. Analyses statistiques 33
- B. Interprétation et évaluation quantitative des données 33
- C. Considérations relatives au bilan massique 34
- D. Rapports 34
- E. Conclusions de l'étude 36

Liste des abréviations 39

Notes en fin de document 41

Annexe I Définitions et unités 45

Annexe II Feuilles de données pour caractériser les propriétés de la substance à l'essai ... 47

Annexe III Rapport sur la méthode analytique, l'assurance-qualité et le contrôle de la qualité et la validation 49

Annexe IV Feuille de données pour la caractérisation du site 53

Annexe V Description du profil pédologique (USDA) par l'échantillon 55

Annexe VI Propriétés physicochimiques du sol 57

Annexe VII Feuille de données météorologiques historiques 59

Annexe VIII Historique de l'utilisation et de la gestion du site pendant les trois années précédentes 61

Annexe IX Critères proposés pour la sélection des modules 63

Références 71

I. Introduction

L'harmonisation des exigences réglementaires concernant les pesticides menée par le Groupe de travail technique (GTT) de l'Accord de libre-échange nord-américain (ALENA) sur les pesticides est d'une grande importance pour l'atteinte du but qu'est un seul marché pour les pesticides en Amérique du Nord. Ce but est présenté dans le document intitulé *Initiative nord-américaine* (INA). Par l'INA, l'Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire (ARLA) de Santé Canada et la United States Environmental Protection Agency (EPA) s'engagent à harmoniser leurs outils de réglementation des pesticides de façon à ce que le partage des tâches et les examens conjoints deviennent routiniers.

Le présent document présente une orientation harmonisée dans le cadre de l'ALENA pour les études de la dissipation (en milieu) terrestre au champ (DTC), réalisées pour déterminer la transformation, le transport et le devenir des pesticides dans des conditions d'utilisation réelles et représentatives. Ces études au champ sont nécessaires pour corroborer les données physicochimiques ainsi que de mobilité et de biotransformation provenant des études en laboratoire. Les études sur le devenir dans l'environnement ont montré que la dissipation des pesticides peut se faire à différentes vitesses dans les conditions du champ et peut entraîner la formation de produits de dégradation à des concentrations différentes de celles observées dans les études en laboratoire.

L'objectif du présent document d'orientation révisé est de s'assurer le plus possible que les études DTC sont effectuées de façon à donner aux évaluateurs et aux gestionnaires du risque davantage confiance dans les données produites et de leur permettre de mieux comprendre les hypothèses et les limitations concernant les données et les demi-vies estimatives des produits chimiques. Des études bien conçues sur la dissipation au champ fourniront également un mécanisme de rétroaction pour tester l'hypothèse élaborée pendant la phase de formulation du problème aux fins de l'évaluation du risque. Souvent, l'interprétation des résultats obtenus sur le terrain relativement à l'hypothèse d'un comportement prévu nécessite une compréhension des conditions particulières au site où l'étude a eu lieu. Les annexes I à VIII offrent des exemples des éléments de données que l'EPA et l'ARLA jugent essentiels à l'évaluation de l'hypothèse.

Lors de l'élaboration du document d'orientation, l'EPA et l'ARLA ont mis en œuvre un programme étendu d'examen et de vulgarisation, en sollicitant la participation, grâce à plusieurs rencontres, des intervenants et de la communauté technique : trois colloques 4) 5) 6), une réunion 7) du Scientific Advisory Panel (SAP) et un atelier 8). En travaillant étroitement avec les intervenants, l'ARLA et l'EPA ont élaboré un modèle conceptuel pour la conception des études en milieu terrestre, qui évaluera la dissipation globale d'un pesticide au champ. Le modèle conceptuel, qui est spécifique à chaque pesticide, est basé sur les propriétés physicochimiques du produit, les études en laboratoire sur le devenir dans l'environnement, le type de formulation et le profil d'emploi projeté. C'est une prévision de l'importance relative de chacun des processus de transformation et de transport, qui peut intervenir dans la dissipation d'un pesticide dans les conditions du

champ, et elle représente la somme totale de tous les processus de dissipation potentiels (voir figure 1). Elle peut être utilisée comme hypothèse de travail pour les études DTC.

Un modèle conceptuel est élaboré pour chaque pesticide pris individuellement, en appliquant les hypothèses découlant des données de laboratoire, combinées au type de formulation et aux conditions au champ dans lesquelles l'étude sera effectuée; il ne comprend que les processus de devenir qui sont « significatifs » pour le pesticide visé. Bien que la responsabilité de déterminer quels processus sont significatifs relève du commanditaire de l'étude, l'EPA et l'ARLA peuvent être consultées après l'élaboration d'un modèle conceptuel spécifique à un pesticide pour savoir si un processus de dissipation particulier (c.-à-d. représenté par des modules d'étude individuels) devrait être inclus dans le protocole d'étude. Grâce à l'utilisation de la méthode du modèle conceptuel, les commanditaires de l'étude devraient pouvoir fournir des données utiles pour l'évaluation et la caractérisation de l'exposition et du risque, justifier pleinement les revendications de dissipation dans l'analyse finale et réduire le nombre d'études rejetées.

Tout comme l'évaluation du risque écologique est en constante évolution, il faut aussi que les évaluations du risque soient fondées sur une caractérisation plus précise des données. Dans cette caractérisation, il est essentiel de bien comprendre les hypothèses et les limitations inhérentes aux données. L'étude DTC est la pierre angulaire qui fournit les principaux moyens pour vérifier l'hypothèse du comportement des pesticides dans les conditions réelles d'utilisation. Bien que les données en laboratoire constituent le fondement de l'hypothèse et la base de la méthode du modèle conceptuel, l'étude DTC représente le principal mécanisme pour tester et raffiner l'hypothèse du devenir et du transport d'un pesticide dans l'environnement, en conditions réelles d'utilisation.

A. Le modèle conceptuel

Des études DTC bien conçues doivent répondre à la question fondamentale de l'évaluateur du risque : **« Où est allé le pesticide après son application au champ? »** En utilisant un modèle conceptuel dans la phase de conception de l'étude, le commanditaire de l'étude peut répondre à cette question en déterminant quelles voies de dissipation doivent être évaluées pour caractériser de façon appropriée le comportement d'un pesticide au champ dans les conditions réelles d'emploi. Le commanditaire de l'étude doit considérer le profil d'emploi et s'assurer que la conception de l'étude dans son ensemble tienne compte des possibles effets de la formulation. Différentes conceptions peuvent être nécessaires pour les formulations de type multiple, comme les concentrés granulaires et émulsifiables.

Avant de procéder à une étude, le commanditaire doit considérer méthodiquement tous les processus et voies potentiels de dissipation et déterminer lesquels d'entre eux sont essentiels pour répondre à la question fondamentale de l'évaluateur du risque (figure 1). Un modèle conceptuel basé sur les propriétés du pesticide, les résultats du devenir environnemental en laboratoire, le type de formulation et les profils d'emploi prévus, peut canaliser les études sur les principales voies de dissipation. Toute voie de dissipation qui

pourrait expliquer, en partie, le taux observé de dissipation chimique à partir de la surface du sol, devrait être intégrée à la conception de l'étude.

L'une des façons d'aborder la conception de l'étude est de considérer chaque voie de dissipation comme un module potentiel de l'étude. En utilisant le modèle conceptuel, le commanditaire de l'étude peut déterminer quels modules sont nécessaires pour caractériser de façon appropriée les voies actives de dissipation au champ. L'avantage de cette approche est qu'elle offre une certaine souplesse, car elle répond aux besoins en données en incluant les modules qui, soit concordent avec l'étude de base au champ, soit se différencient de celle-ci. Par exemple, les expériences de ruissellement peuvent être effectuées dans le cadre d'études de petites parcelles et les expériences de volatilité dans le cadre d'expériences séparées, soit au champ, soit en laboratoire. La décision concernant l'inclusion d'un module relève en dernier ressort du commanditaire de l'étude.

Avant de mettre en route une étude DTC, le commanditaire de l'étude doit établir une hypothèse de travail pour le modèle conceptuel spécifique au pesticide. Cette hypothèse de travail peut constituer la base de consultations optionnelles de l'EPA ou de l'ARLA et peut être incluse dans une section du rapport final. L'hypothèse de travail est la base du modèle conceptuel spécifique au pesticide et sert à déterminer dans quelle mesure la conception de l'étude permet de bien cerner le devenir du pesticide au champ dans les conditions réelles d'utilisation. L'hypothèse de travail doit comprendre les paramètres ci-dessous :

- Estimations de la contribution de chaque module au processus de dissipation (quantitative et (ou) qualitative), basées sur les propriétés physicochimiques ou le devenir déterminés en laboratoire

- Modules de base de l'étude :
  - Transformation abiotique/biotique dans le sol
  - Lessivage

- Modules additionnels :
  - Volatilisation
  - Ruissellement
  - Absorption par les plantes
  - Lessivage profond
  - Autres

Le modèle conceptuel décrit ci-dessous devra ensuite être modifié en fonction des conditions prévues sur chaque site d'étude DTC. Les modifications de la contribution à la dissipation, évaluée en laboratoire, pour chaque module (à la fois quantitative et (ou) qualitative), doivent être décrites aussi bien pour les modules de base de l'étude que pour tout module additionnel nécessaire d'après un examen des données de laboratoire. Les modifications du modèle conceptuel doivent être basées sur les propriétés du sol au

champ, comparativement aux éléments suivants : sols utilisés dans les études en laboratoire, données météo, bilan hydrique, type de formulation, mode d'application, effet de la culture (s'il y en a), pratiques agronomiques et d'autres facteurs encore.

Pour déterminer si un module devrait être inclus ou exclu, le commanditaire de l'étude doit tenir compte des éléments suivants :

- Seules les voies de dissipation qui font partie de l'étude au champ ou mesurées dans le cadre d'une étude réalisée selon des lignes directrices acceptables peuvent être considérées comme influant de façon « significative » sur le devenir d'un pesticide et (ou) sur ses produits de dégradation au champ.

- Des modules additionnels ne devraient pas être exclus de l'étude lorsque les données montrent que des processus connexes pourraient contribuer à une dissipation « significative » du pesticide ou entraîner une dissipation du pesticide préoccupante au plan toxicologique. (Voir la section I.B. pour une discussion sur les indicateurs utilisés pour déterminer l'inclusion de modules additionnels.)

- Idéalement, une fois tous les modules choisis, la dissipation totale attribuée à des modules non retenus ne devrait pas dépasser 10 à 20 %.

- Étant donné que l'étude ne comprend pas de modules de dérive, il faut utiliser un équipement spécial pour réduire au minimum toute perte due à la dérive de produit pulvérisé.

Finalement, c'est au commanditaire de l'étude qu'il incombe d'établir l'hypothèse concernant les voies de dissipation (c.-à-d. le modèle conceptuel), dont dépendra l'issue de l'étude DTC. Cette dernière devra vérifier l'hypothèse retenue et le rapport final devra inclure l'hypothèse et les résultats analysés de façon à confirmer ou à modifier l'hypothèse (figure 2).

Figure 1 **Modèle conceptuel des facteurs influant sur la dissipation d'un produit chimique au champ**

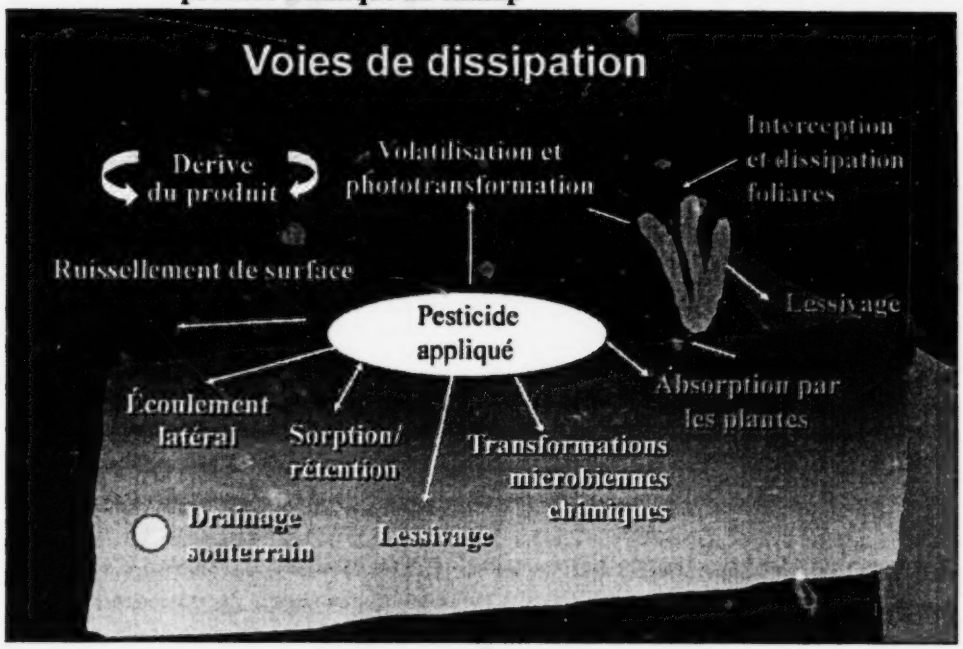


Figure 1 **Modèle conceptuel des facteurs influant sur la dissipation d'un produit chimique au champ**

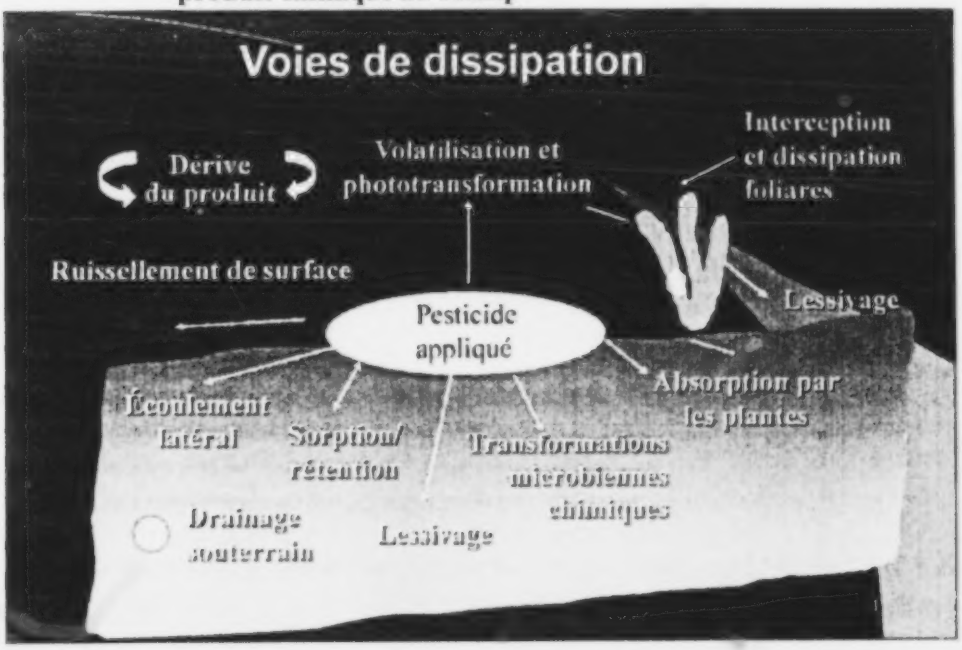
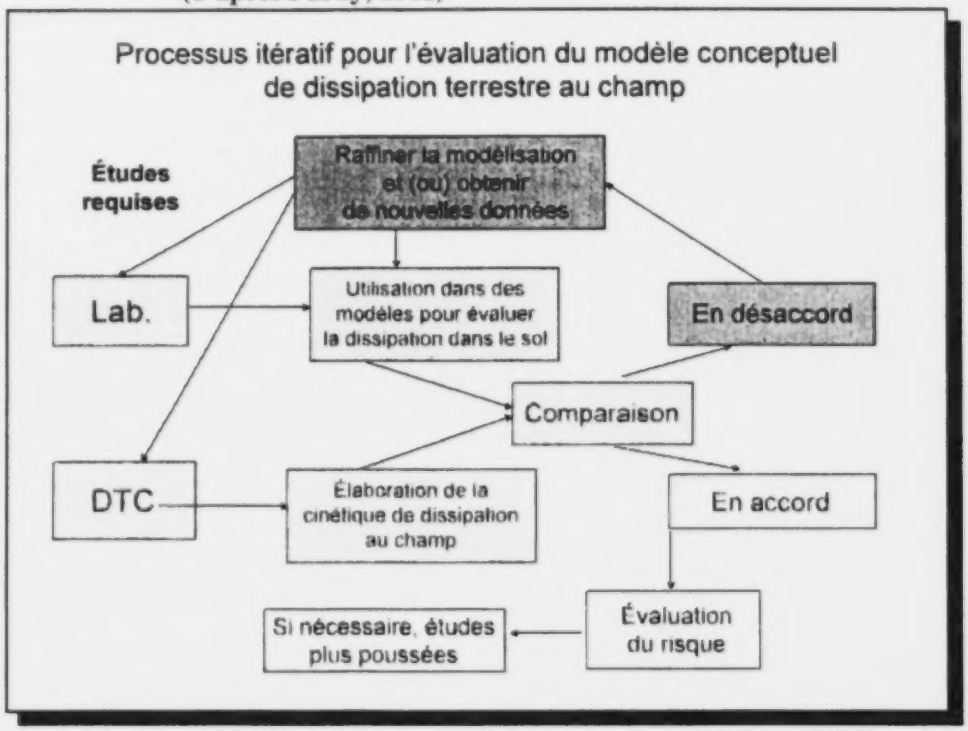


Figure 2 **Processus itératif pour l'évaluation des résultats de DTC dans le cas d'un modèle conceptuel spécifique à un pesticide (d'après Purdy, 2002)**

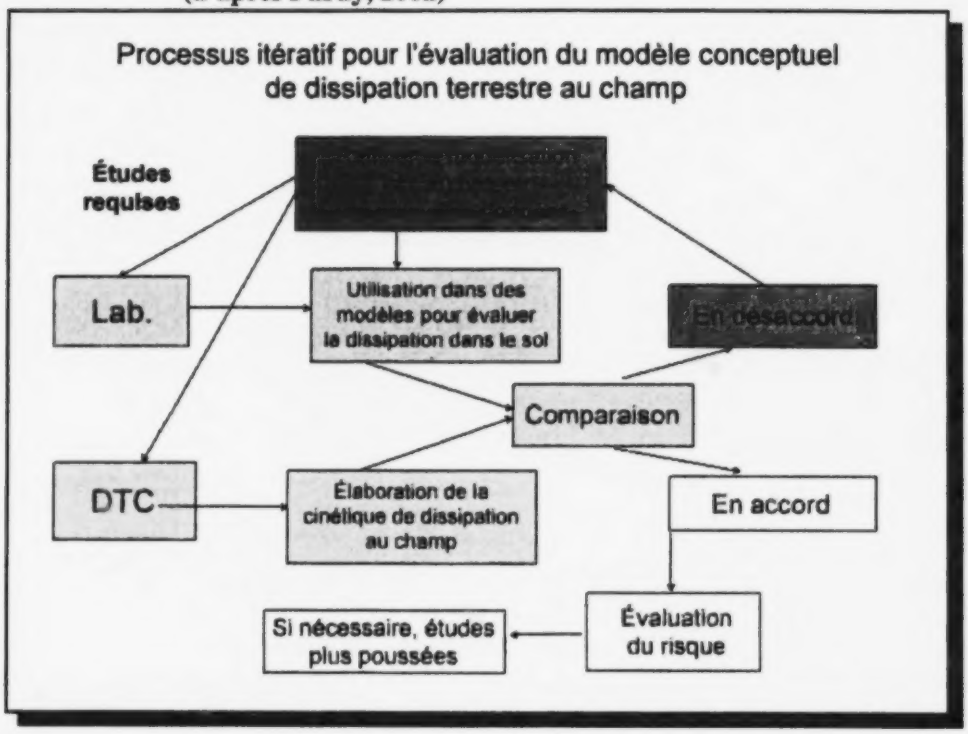


B. Modules additionnels pour l'étude

L'étude DTC de base est axée sur la dissipation du pesticide à partir de la couche superficielle du sol dans une étude portant sur un sol dénudé; elle peut être utilisée pour évaluer la dégradation au champ uniquement si les autres principales voies de dissipation (p. ex. sorption et fixation, lessivage, volatilisation, ruissellement et absorption par les plantes) ont été quantifiées et se sont révélées négligeables. En plus des éléments d'orientation décrits dans le présent document, l'EPA ou l'ARLA peut exiger d'autres études de dissipation pour répondre à des questions spécifiques d'évaluation du risque. En décidant si un module additionnel est nécessaire pour une étude au champ, le commanditaire de l'étude doit poser les questions suivantes :

1. Quel est le potentiel de dissipation du composé d'origine et de ses principaux produits de transformation par une voie donnée (p. ex. volatilisation, lessivage, ruissellement, absorption par les plantes, etc.)?

Figure 2 **Processus itératif pour l'évaluation des résultats de DTC dans le cas d'un modèle conceptuel spécifique à un pesticide (d'après Purdy, 2002)**



B. Modules additionnels pour l'étude

L'étude DTC de base est axée sur la dissipation du pesticide à partir de la couche superficielle du sol dans une étude portant sur un sol dénudé; elle peut être utilisée pour évaluer la dégradation au champ uniquement si les autres principales voies de dissipation (p. ex. sorption et fixation, lessivage, volatilisation, ruissellement et absorption par les plantes) ont été quantifiées et se sont révélées négligeables. En plus des éléments d'orientation décrits dans le présent document, l'EPA ou l'ARLA peut exiger d'autres études de dissipation pour répondre à des questions spécifiques d'évaluation du risque. En décidant si un module additionnel est nécessaire pour une étude au champ, le commanditaire de l'étude doit poser les questions suivantes :

1. Quel est le potentiel de dissipation du composé d'origine et de ses principaux produits de transformation par une voie donnée (p. ex. volatilisation, lessivage, ruissellement, absorption par les plantes, etc.)?

2. Le potentiel est-il assez élevé pour justifier des analyses dans les conditions du champ représentatives de l'utilisation réelle?

Dans la plupart des cas, l'emploi des critères proposés à l'annexe IX ou une approche selon des « éléments de certitude » fondée sur les propriétés physicochimiques et les données sur le devenir obtenues en laboratoire sont les meilleurs moyens pour répondre à ces questions et déterminer si un ou plusieurs modules additionnels devraient être inclus dans l'étude DTC. Avec cette approche, les modules suivants doivent être considérés dans toutes les phases de conception de l'étude :

Lessivage. Les études en laboratoire sur l'adsorption et la désorption, le lessivage sur colonne, la solubilité et la persistance peuvent prédire la possibilité de lessivage jusque sous la zone radiculaire. L'étude DTC de base a généralement incorporé une composante de lessivage et requiert des analyses de carottes de sol jusqu'à une certaine profondeur de ce dernier, habituellement 6 po ou 15 cm 1) 2) 3). Si on ne décèle ni le composé d'origine ni ses produits de dégradation préoccupants dans aucune carotte jusqu'à une certaine profondeur, l'analyse de carottes plus profondes n'est généralement pas nécessaire. Cependant, si on suspecte pour le site visé (topographie à écoulement préférentiel ou à karsts) des mécanismes de lessivage autres que l'écoulement à travers un milieu poreux, alors les carottes de sol de toutes profondeurs devraient être analysées. Un traceur classique, comme l'ion bromure, devrait être appliqué sur la parcelle expérimentale afin de vérifier la profondeur de lessivage de l'eau au cours de l'étude.

Ruissellement. Le ruissellement est possible aussi bien pour les produits chimiques faiblement adsorbés et très solubles que pour ceux fortement adsorbés et légèrement solubles. Les premiers peuvent être entraînés par ruissellement dans la phase dissoute, et les seconds à l'état adsorbé sur la phase particulaire. Cependant, le potentiel de ruissellement dépend davantage du type de formulation, de la culture de couverture, du mode d'application (p. ex., application en surface par opposition à incorporation dans le sol), des facteurs propres au site (p. ex. pente, type de sol, capacité d'infiltration et intensité des précipitations) que des propriétés chimiques de la ou des matières actives et du ou des produits de transformation. Selon les conditions du site particulier d'étude de la dissipation au champ, la perte due au ruissellement peut constituer une composante significative ou non significative de la dissipation du pesticide à partir de la surface. Un simple collecteur du ruissellement au bas de la pente du champ peut être suffisant pour ajuster la quantité de pesticide perdue des suites d'un ruissellement causé par un événement non prévu (comme un orage).

Volatilité. La volatilisation d'un produit chimique appliqué est une fonction du partage du produit entre les phases solide, liquide et gazeuse du milieu constituant le sol ainsi que d'autres facteurs (p. ex. vitesse du vent, température et humidité). Cependant, la méthode d'application du produit chimique (p. ex. incorporation dans le sol par arrosage) peut permettre d'éliminer la volatilisation. Ainsi, l'incorporation dans le sol et l'application par arrosage sont employées pour limiter les pertes de produit chimique par volatilisation.

Absorption par les plantes et translocation. Pour les pesticides systémiques et les produits de transformation dont le mode d'action comporte l'absorption par les tissus végétaux (racines, feuilles, etc.), il peut s'agir d'une importante voie de dissipation. Le commanditaire de l'étude peut caractériser cette voie en procédant à une étude d'une parcelle cultivée au champ ou à des études en serre avec la même culture.

En résumé, le processus de sélection des modules à inclure dans la série d'études DTC relève de la responsabilité du commanditaire de l'étude. La conception de l'étude doit prévoir les besoins de l'évaluateur du risque, qui se basera sur une explication claire des hypothèses avancées pour l'élaboration de la conception de l'étude. Bien que cela ne soit pas exigé, le commanditaire de l'étude peut, au début du processus, consulter l'évaluateur et le gestionnaire du risque au sujet de la conception du modèle spécifique au pesticide. Une consultation préalable donnera au commanditaire le temps d'évaluer les besoins de l'évaluateur du risque et d'éviter les dépenses inutiles en temps et en ressources. Un modèle conceptuel spécifique au pesticide et bien élaboré doit être préparé et utilisé comme base pour cette consultation.

Comme on l'a noté ci-dessus, l'étude DTC est une entreprise clé, car elle fournit les principaux outils pour tester l'hypothèse de transformation-dégradation, de transport et de devenir dans l'environnement, élaborée pendant la phase de formulation du problème dans le cadre d'une évaluation du risque. Les éléments d'orientation actuels ont été élaborés pour permettre à l'évaluateur du risque de mieux comprendre les hypothèses et les limitations inhérentes aux données, d'avoir un meilleur point de vue en matière d'estimation de l'erreur sur les résultats de l'étude et une plus grande confiance quant aux résultats obtenus. Le document d'orientation a été rédigé de façon à offrir le maximum de souplesse pour la conception de l'étude tout en augmentant la confiance dans les données. Le concepteur de l'étude devrait donc aborder l'hypothèse générale concernant le devenir d'un pesticide en se basant sur toute une combinaison de données, incluant les études en laboratoire et les propriétés physicochimiques ainsi que les caractéristiques propres au climat, au sol, à l'agronomie et au site. Une fois qu'une hypothèse a été élaborée, la conception de l'étude peut inclure des modules additionnels, selon les besoins. Les modules peuvent être utilisés parallèlement à l'étude de base du sol ou ils peuvent être « branchés » directement avec utilisation d'autres données, à la condition que celles-ci soient valides et appropriées du point de vue scientifique. Un des points les plus importants à se rappeler lors de la conception de la présente étude est que les résultats de cette dernière décrivent les principales voies de dissipation du pesticide dans l'environnement.

C. Utilisation des résultats de l'étude de la dissipation terrestre au champ

Les résultats de l'étude DTC sont utilisés pour valider et (ou) raffiner l'hypothèse voulant que le pesticide se dissipe selon le modèle conceptuel spécifique au pesticide. Les différences entre les résultats de l'étude au champ et le modèle conceptuel spécifique au pesticide qui a été élaboré pourraient laisser entrevoir la nécessité d'une révision du

modèle conceptuel spécifique au pesticide et peut-être aussi la nécessité d'études additionnelles en laboratoire et (ou) au champ (figure 2).

Même si cette section présente des exemples de cas où les résultats de l'étude DTC pourraient être utilisés quantitativement, il ne faudrait pas faire abstraction de la valeur de l'étude pour les évaluations qualitatives. Une composante critique de toutes les évaluations du risque est la caractérisation de celui-ci, dans laquelle les suppositions, les limitations et les incertitudes inhérentes à l'évaluation du risque sont prises en compte et où on explique l'effet potentiel de ces facteurs sur le risque global. Les résultats de l'étude DTC ont été et continueront à être un élément critique de la composante de caractérisation du risque aux fins de l'évaluation de ce dernier; c'est aussi la seule avenue par laquelle l'hypothèse du comportement au champ, basée sur les recherches en laboratoire, peut être vérifiée.

Les résultats des études de dissipation au champ sont employés pour évaluer la persistance au champ du composé d'origine, la formation et la réduction des produits de transformation, la rémanence de résidus et le potentiel de lessivage dans des conditions représentatives de l'utilisation réelle. Lorsque d'autres modules sont compris dans l'étude, les résultats de ces essais pourraient fournir des renseignements importants sur les principales voies de dissipation, comme la transformation, le transport, la volatilisation, l'absorption par les plantes et le ruissellement. Bien qu'elle ne soit pas spécifiquement pertinente au présent document d'orientation technique, une brève discussion sur la façon dont les résultats de l'étude DTC peuvent être utilisés pour les évaluations du risque mérite qu'on s'y attarde. En plus de sa valeur pour caractériser la dissipation d'un pesticide dans un environnement réel au champ, les résultats de l'étude de dissipation au champ peuvent servir à évaluer les algorithmes et les données d'entrée pour les modèles de devenir environnemental, et à élaborer des évaluations plus affinées du risque écologique. Les sections suivantes examinent certaines des utilisations et des limitations potentielles des résultats des études DTC à des fins quantitatives.

1. Évaluation du modèle

Pour évaluer l'efficacité du modèle, les résultats des études DTC peuvent être comparés aux estimations produites par le Pesticide Root Zone Model (PRZM). Bien que les études actuelles au champ ne déterminent pas toujours les voies spécifiques de dissipation et n'expliquent pas les valeurs aberrantes, les études de dissipation au champ peuvent être conçues pour vérifier les hypothèses concernant les voies de dissipation prévues par les modèles de devenir environnemental, comme le PRZM. Les travaux de modélisation peuvent non seulement servir à mettre l'accent sur les résultats des études de dissipation au champ et à les interpréter, mais ils peuvent également être employés pour évaluer le modèle.

2. Contribution aux modèles de devenir et de transport dans l'environnement

Actuellement, l'EPA et l'ARLA n'utilisent pas de façon régulière les taux de dissipation déterminés au champ comme entrées pour la dégradation aux fins de la modélisation du devenir et du transport, par exemple avec la combinaison des modèles PRZM et EXAMS (Exposure Analysis Modeling System). Une application de ce type est trompeuse lorsque les demi-vies de dissipation (souvent les temps de dissipation à 50 % du composé d'origine [TD_{50}], et non les demi-vies réelles) comprennent des voies combinées de dissipation (dégradation-transformation et transport) à partir de la surface. Une vitesse rapide de dissipation au champ peut être attribuable à la dégradation, au déplacement hors de la surface du sol ou aux deux. L'examinateur s'attendrait donc à ce qu'un produit chimique persistant et très mobile ait une demi-vie ($t_{1/2}$) de courte durée à la surface (à la condition qu'il y ait des précipitations ou de l'irrigation) du fait qu'il se déplacerait hors de cette surface.

Les modèles actuels utilisent des entrées représentant les voies individuelles de dissipation (valeur de demi-vie par dégradation, constantes de vitesse, coefficients de sorption/partage) de façon à simuler la dissipation globale. Ainsi, le remplacement d'une demi-vie de dissipation par une demi-vie de persistance permettrait de traiter efficacement le déplacement hors-surface (et potentiellement vers le compartiment visé, soit les eaux de surface ou les eaux souterraines) comme s'il s'agissait de dégradation. Il pourrait être possible, dans certains cas, de remplacer les entrées du module spécifiques à la voie par une vitesse de dissipation combinée, déterminée par une étude au champ dans les conditions suivantes :

- Le seul centre d'intérêt des travaux de modélisation étant de simuler le ruissellement vers une masse d'eau, cela ne requiert qu'une estimation de la quantité de produit chimique qui est disponible à la surface et soumise au ruissellement pendant un temps donné.

- Le poids de la preuve en laboratoire et au champ indique que la dissipation au champ peut être attribuée en toute confiance au seul processus de dégradation-transformation (c.-à-d. que les pertes sont négligeables par les autres voies de dissipation, comme le lessivage, le ruissellement, la volatilisation et l'absorption par les plantes).

3. Évaluation de l'exposition terrestre

Bien que les résultats de l'étude au champ puissent être utilisés pour déterminer le potentiel de résidus de pesticide dans le sol d'une année à l'autre, la plupart de ces études ne fournissent pas des renseignements suffisants sur les concentrations de résidus chez les plantes ou sur d'autres sources alimentaires, comme les semences ou les insectes, pour permettre de les utiliser dans le cadre d'évaluations affinées de l'exposition en milieu terrestre. Cependant, lorsque les données proviennent de sources foliaires ou alimentaires, elles peuvent servir à ces évaluations affinées du risque en fournissant des estimations sur

les concentrations de résidus en fonction du temps dans les conditions réelles d'utilisation. Dans ces cas, les résultats de l'étude ont été utilisés pour calculer les concentrations prévues dans l'environnement (sol) aux fins d'établissement de zones tampons pour les habitats terrestres. Enfin, les résultats des études DTC peuvent servir à évaluer le potentiel en résidus (aussi bien de composé d'origine que de produits de dégradation) d'une saison de culture à l'autre. Cela est particulièrement important pour les pesticides persistants utilisés dans des climats plus froids, où le potentiel de persistance est maximal. Les résultats des études DTC auront des incidences sur la question de l'exposition à long terme des organismes non ciblés et pourraient entraîner des études additionnelles (p. ex. accumulation dans le sol).

4. Évaluations affinées du risque

Les évaluations affinées du risque produisent un vaste éventail de valeurs plutôt qu'une seule valeur fixe, obtenue dans le cadre d'une approche déterministe. Les recherches actuelles sont axées sur des évaluations affinées du risque grâce à la mise en œuvre de modèles probabilistes de pointe, qui examinent des voies multiples pour l'exposition et qui permettent des analyses de la sensibilité pour déterminer la portée des expositions au risque global. Des étude DTC bien conçues peuvent fournir des résultats utiles pour l'interprétation et la rétroaction en matière d'hypothèses et de résultats concernant les modèles, et qui peuvent même être utilisés comme entrées pour la méthode de Monte Carlo.

D. Principe de l'étude

Chaque étude DTC devrait être conçue dans le contexte d'une série d'études DTC qui caractérisent la ou les voies et la ou les vitesses de dissipation de la matière active et des principaux produits de dégradation-transformation lorsqu'un produit de type formulation/préparation commerciale est appliqué dans les conditions du champ représentatives de la ou des régions spécifiques où les pesticides sont utilisés. Les études doivent quantifier les voies de transformation et de transport ainsi que la distribution du composé d'origine et de ses principaux produits de transformation dans chaque compartiment de l'environnement. En bref, les études doivent examiner la dissipation et le devenir de la matière active et de ses principaux produits de transformation dans l'environnement.

Il n'est peut-être pas faisable ou souhaitable d'étudier chacune des voies de dissipation, telles qu'identifiées par le modèle conceptuel spécifique au pesticide, à un seul site du champ. Par exemple, les conditions expérimentales pour l'évaluation du ruissellement du pesticide ne seraient pas appropriées pour une évaluation du lessivage. Dans ce cas, une approche modulaire est recommandée, dans laquelle des voies de dissipation parallèles sont étudiées à l'un des sites, alors que les voies non parallèles sont évaluées dans le cadre d'études séparées (sur le terrain ou en laboratoire, suivant le cas). La série d'études de dissipation au champ peuvent être effectuées selon un mode itératif, jusqu'à ce que les résultats :

- fournissent une évaluation qualitative et quantitative intégrée du devenir dans l'environnement, qui caractérise l'importance relative de chaque voie de dissipation pour le composé d'origine et les principaux produits de transformation (plus de 10 % du produit appliqué) et (ou) les quantités de composé d'origine et de produits de transformation, significatives du point de vue toxicologique. La conception de l'étude doit reconnaître que l'importance relative de chaque voie peut différer selon le profil d'emploi, le type de formulation et les conditions climatiques;

- déterminent si les voies potentielles de dissipation, établies au laboratoire, sont compatibles avec les résultats au champ;

- déterminent les vitesses de dissipation du composé d'origine et des produits de transformation, ainsi que la réduction, dans les conditions du champ, des produits de transformation d'importance majeure et (ou) significatifs du point de vue toxicologique;

- déterminent la vitesse et l'importance relative des différents processus de transport, y compris le lessivage, le ruissellement et la volatilisation;

- établissent la distribution du composé d'origine et des principaux produits de transformation dans le profil pédologique;

- caractérisent la distribution du composé d'origine et des principaux produits de transformation dans le profil pédologique;

- caractérisent la dissipation foliaire, si le composé est appliqué sur les plantes;

- caractérisent, s'il y a lieu, l'effet ou les effets de formulations de pesticides de différents types et à divers usages.

E. Applicabilité de l'essai

Les données DTC sont généralement requises par les organismes de réglementation 9) 10) pour justifier l'homologation d'une préparation commerciale destinée à des usages externes et étayer chaque demande d'homologation d'une matière active de qualité technique et du produit destiné à la fabrication utilisé pour produire cette préparation commerciale.

II. Description de la méthode

A. Renseignements sur la substance à l'essai

La substance à l'essai doit être une préparation commerciale type pour laquelle des données de DTC sont requises. (L'annexe I renferme une liste de définitions et d'unités

utilisées tout au long de ce document d'orientation.) Si le produit destiné à la fabrication est normalement formulé en préparations commerciales appartenant à deux ou plusieurs catégories de formulations d'importance majeure, des études distinctes devraient être effectuées avec une préparation commerciale type pour chaque catégorie (p. ex., poudre mouillable, concentré émulsifiable, granulé).

Des substances radiomarquées ou non peuvent servir à l'essai; on préfère cependant les substances non radiomarquées. L'application de substances radiomarquées dans un milieu du champ doit être conforme à la réglementation nationale et locale pertinente.

Les renseignements suivants sur la substance à l'essai doivent être donnés dans le rapport de l'étude :

- Solubilité dans l'eau 1) 3) 11) 12);
- Pression de vapeur 1) 3) 11) 12);
- Constante de la loi d'Henry;
- Coefficient de partage *n*-octanol-eau 1) 3) 11) 12);
- Constante de dissociation dans l'eau, exprimée par pK_a ou pK_b 1) 11) 12);
- Hydrolyse, en tant que fonction du pH 1) 3) 11) 13) 14);
- Photolyse sur le sol et dans l'eau 1) 3) 13) 15) 16);
- Biotransformation aérobie dans le sol 1) 3) 13) 15) 17);
- Biotransformation anaérobie dans le sol 1) 3) 13) 15);
- Coefficients d'adsorption/désorption 1) 3) 13) 15).

Ces données sont importantes pour élaborer le modèle conceptuel, caractériser les voies potentielles (modules) à étudier, faciliter la conception expérimentale en matière de stratégies d'échantillonnage, de localisation des sites, de taille et de quantité d'échantillons, de fréquence d'échantillonnage, etc. Les données sont également nécessaires pour interpréter les résultats de l'étude. (Voir en annexe II la feuille de données qui peut être employée pour l'obtention de ces données.)

Une méthode analytique appropriée de justesse, de précision et de sensibilité connues, pour le dosage de la matière active et des principaux produits de transformation, doit également être incluse dans l'étude. Dans la plupart des cas, on utilise des méthodes analytiques sans radiomarquage, qui sont suffisamment sensibles pour déceler et surveiller les résidus de pesticides au champ. Pour être utile aux fins des évaluations de l'exposition terrestre, la limite de quantification (LQ) de la méthode choisie devrait se situer entre un et deux ordres de grandeur de moins que les concentrations prévues et devrait être idéalement inférieure aux valeurs de référence toxicologiques importantes pour les organismes non ciblés. Les méthodes analytiques sont sujettes à une validation par des laboratoires indépendants 18). (L'annexe III renferme une description des renseignements sur la chimie environnementale qui sont nécessaires pour valider les méthodes analytiques utilisées dans les études de la dissipation au champ.)

B. Systèmes de parcelles au champ

La taille des parcelles devrait être suffisante pour démontrer la transformation, la mobilité et le devenir de la substance à l'essai dans le sol, dans des conditions contrôlées au champ, représentatives de l'utilisation réelle. La décision concernant la taille de la parcelle pour les études au champ doit être basée sur des facteurs comme les méthodes d'application, les facteurs relatifs aux cultures et à la gestion, les caractéristiques du site, enfin le nombre total prévu d'échantillons. Pour les pesticides généralement appliqués sur les parcelles de culture ou de travail de conservation du sol (p. ex., avec au moins 30 % de résidus de cultures à la surface), il faut des parcelles de sol dénudé traité au pesticide pour aider à distinguer entre les voies de dissipation.

Des études à grande échelle 24) 25) 26) sont effectuées à l'aide de pratiques et de matériel agricoles courants (p. ex. travail du sol avant ensemencement). Ces études peuvent être utilisées en combinaison avec d'autres études au champ, comme les recherches sur les résidus de cultures, à la condition que cela ne vienne pas gêner les études DTC. Les petites parcelles 19) 20) 21) 22) 23) sont traitées au moyen de techniques d'application pour parcelles destinées à la recherche (p. ex. pulvérisateurs manuels ou à dos), ce qui, dans certains cas, peut réduire la variabilité notée dans les études à grande échelle. Ces techniques pour petites parcelles peuvent également limiter la capacité d'interprétation des résultats et de production de courbes de dissipation satisfaisantes pour les pesticides. Les études à grande échelle et à petites parcelles possèdent les caractéristiques suivantes :

1. Études à grande échelle : ces études couvrent généralement une surface traitée de 8 rangs cultivés sur 25 m, mais elles peuvent s'étendre sur un champ entier de plusieurs hectares, selon le type d'expérience et l'emploi prévu pour le produit. Les parcelles mesurent habituellement 4 × 10 m à 10 × 40 m.

2. Études sur petites parcelles : les petites parcelles (p. ex., jusqu'à 2 m × 2 à 6 m ou 4 à 12 m^2 de superficie) sont préférables lorsque la dispersion du pesticide est inégale et qu'il est difficile d'obtenir et d'interpréter les courbes de dissipation.

De façon générale, les études DTC ne requièrent pas de parcelles cultivées. Cependant, si on prévoit qu'une culture peut sensiblement influer sur la vitesse et (ou) la voie de dissipation d'un pesticide (p. ex., ruissellement à partir du gazon, accumulation dans la couche de gazon, accumulation dans les plantes cultivées, dégradation abiotique et volatilisation à partir des surfaces des feuilles) alors des études spécifiques en serre ou sur petites parcelles au champ (avec la même culture) sont nécessaires pour étudier ces voies de dissipation. Cependant, dans certains cas, les études effectuées pour répondre à d'autres exigences en matière de données sur le devenir dans l'environnement ou la santé humaine peuvent répondre à ces besoins de renseignements. Dans le cas de pesticides systémiques appliqués sur le feuillage, la substance à l'essai doit être appliquée sur la culture prévue, conformément aux spécifications de l'étiquette, afin de pouvoir caractériser l'effet de l'absorption par la plante et le métabolisme foliaire ultérieur, et enfin pour obtenir une représentation complète de la dissipation du pesticide à partir du

système terrestre. L'effet de l'absorption par les plantes et la dissipation subséquente devraient également être caractérisés dans le cas de pesticides pré-ensemencement et pré-levée. Lorsque les processus foliaires interfèrent avec la caractérisation des processus de dissipation au sol, une étude sur parcelle dénudée (c.-à-d. non ensemencée pour des cultures prévues et maintenue exempte de plantes) doit être effectuée parallèlement à l'étude avec culture. Cette analyse peut être effectuée selon la conception des études au champ ou en utilisant des données pertinentes obtenues en laboratoire ou en serre. Toutefois, l'utilisation de ces dernières données exigera une description des conditions dans lesquelles les données ont été recueillies et une explication sur comment les différences entre les conditions en laboratoire/serre et les résultats d'une étude sur le terrain et une hypothèse en laboratoire peuvent influer sur l'évaluation des résultats obtenus sur le terrain. Bien que l'étude sur parcelle dénudée puisse représenter un système artificiel, elle est utile pour l'obtention d'une courbe de dissipation du pesticide dans le sol, qui soit interprétable.

Les études sur parcelles cultivées au champ sont nécessaires lorsque les plantes représentent un facteur important pour la dissipation du pesticide au champ. Afin d'évaluer l'importance des processus végétaux pour la dissipation des pesticides, il faut examiner le mode d'action du pesticide, la date d'application en fonction du développement du couvert, la culture ou l'environnement ciblé, et évaluer les données provenant d'études sur les cultures d'assolement en milieu clos et sur le lessivage foliaire. Pour tenir compte de ces facteurs, il faut intégrer les données dans la vérification globale de l'hypothèse concernant les voies probables de dissipation. Dans la conception des études au champ, il faut considérer les parcelles cultivées lorsque l'un ou plusieurs des critères suivants s'appliquent :

- On utilise des pesticides systémiques, qui sont conçus pour se déplacer vers les plantes et à l'intérieur de celles-ci. Il est probable que ce type de pesticide soit incorporé dans la plante soit par absorption active, soit par absorption passive.

- Les pesticides appliqués sur le feuillage, à raison de 50 à 100 % du couvert végétal, devraient normalement se déposer principalement sur la surface des feuilles. Dans ces conditions, la dissipation foliaire devrait être le processus le plus important au champ, même si le lessivage peut laisser des charges de plus en plus importantes au sol.

- L'application de pesticides sur les pâturages, les plantes cultivées pour leur feuillage, l'herbe et le gazon, devrait fortement influer sur les voies de dissipation des pesticides.

- La présence de fractions importantes de lessivage foliaire ou l'absorption élevée de composés d'origine (intervalle d'assolement d'urgence de 30 jours) provenant d'études sur l'assolement montrent que les processus végétaux peuvent régir la dissipation des pesticides. Ces études devraient être effectuées sur les mêmes cultures que celles qui font l'objet d'études DTC.

Toute étude utilisant une parcelle cultivée devrait être effectuée parallèlement à une étude sur sol dénudé. Les analyses des données obtenues pour les deux parcelles devraient être similaires, sauf que c'est dans les parcelles cultivées que les plantes seront échantillonnées aux fins du dosage des résidus de pesticides. Il pourrait également être nécessaire de prélever séparément, de combiner et d'analyser les échantillons de sol prélevés à l'intérieur des rangs de plantes cultivés et entre ces rangs. La mesure des résidus dans la plante entière doit permettre de déterminer s'il y a dissipation ou accumulation dans la plante. Il est recommandé de tenir compte des demi-vies de lessivage foliaire, si elles sont disponibles, et de la vitesse d'accumulation potentielle par les plantes pour la fréquence d'échantillonnage. Les résidus de récolte doivent être exprimés en concentrations à la fois en poids sec et en poids humide. De plus, les rendements des cultures, exprimés sous la forme de masse totale de culture (g)/unité de surface (m^2), doivent être déterminés à chaque date d'échantillonnage. Le stade de croissance de la culture et la surface cultivée doivent être consignés, car ils peuvent se révéler utiles pour l'interprétation globale des résultats.

C. Choix du site

Les sites d'étude au champ devraient être représentatifs des facteurs propres au sol, au climat et à l'exploitation, dans le cadre desquels seront utilisés les pesticides. Les facteurs suivants devraient être considérés pour le choix des sites d'étude au champ :

- Nombre d'utilisations/de cultures
- Étendue géographique et superficie des cultures/profils d'emploi
- Caractéristiques des sols
- Climat (incluant la température, la quantité et la distribution des précipitations, l'exposition et l'intensité solaires)
- Pratiques d'utilisation et de gestion
- Impacts des cultures sur la dissipation des pesticides
- Formulation du pesticide
- Date, fréquence et méthode d'application du pesticide
- Restrictions sur l'étiquette concernant l'utilisation, les sites ou les conditions

Les différences entre les sites d'étude au champ et les profils d'emploi de l'un ou de plusieurs de ces facteurs pourraient influer sur le devenir et les processus de dissipation du pesticide, ce qui réduirait l'applicabilité des résultats de l'étude au champ au-delà des conditions de cette dernière. Des outils, comme le modèle de support décisionnel basé sur le système d'information géographique (SIG) de l'ARLA ou l'EPA ou d'autres outils d'évaluation de la vulnérabilité basés sur le SIG, qui tiennent compte des facteurs critiques influant sur la dissipation des pesticides, peuvent être utilisés pour déterminer les sites d'un champ les plus appropriés 27) 28). Le modèle de support décisionnel SIG utilise les régions écologiques (p. ex., les régions écologiques de l'Amérique du Nord), les bases de données géospatiales sur le sol et les cultures, les données climatiques et les propriétés sur les pesticides, y compris les données sur le devenir acquise en laboratoire. Le choix d'une zone d'étude au champ comparable est basée sur les conditions

environnementales et le modèle conceptuel de dissipation du pesticide, élaboré à partir d'études sur le devenir en laboratoire.

L'étude DTC devrait inclure plusieurs sites, généralement quatre à six. Le nombre réel de sites requis dépend de certains facteurs, comme le nombre de formulations, l'étendue géographique du profil d'emploi, le nombre d'utilisations et de pratiques de gestion ainsi que la plage de conditions pédologiques et climatiques à l'intérieur de l'étendue géographique du profil d'emploi. Si l'emploi du pesticide est limité géographiquement et (ou) à des cultures d'importance mineure, un nombre réduit d'études au champ peut être proposé.

D. Conception des parcelles pour l'étude au champ

Une évaluation du devenir du pesticide en milieu terrestre devrait comprendre tous les processus qui peuvent influer sur le devenir du produit chimique, notamment la transformation, le lessivage, la volatilisation, le ruissellement, la sorption au sol et l'absorption par les plantes 1). Les études sur la dissipation terrestre au champ devraient être conçues, mises en œuvre et évaluées de façon à pouvoir déterminer les voies et les vitesses les plus probables pour la dissipation dans les conditions représentatives de l'utilisation réelle. Pour la conception de l'étude, il faut tenir compte des propriétés physicochimiques du pesticide, des données sur le devenir environnemental obtenues en laboratoire, des techniques d'application et des caractéristiques du site.

L'étude au champ selon la conception de base permet d'évaluer la dissipation dans un sol de site dénudé. Si le modèle conceptuel spécifique au pesticide semble indiquer que la volatilisation, le lessivage, le ruissellement ou l'absorption par les plantes sont des voies de dissipation potentiellement importantes, une approche modulaire est alors recommandée, laquelle inclut les voies de dissipation qui peuvent être étudiées en parallèle à un seul site, alors que les voies qui ne sont pas compatibles sont évaluées dans des études séparées.

La conception de l'étude doit englober toute la gamme de pratiques et de conditions qui reflètent l'utilisation réelle de la substance à l'essai. Toutes les études de dissipation au champ doivent comprendre des parcelles non cultivées (dénudées). Si le profil d'emploi proposé comporte l'application d'un pesticide systémique sur une culture sur pied et que l'on croit que l'assimilation par les racines peut être une voie importante de retrait du produit du sol, l'essai doit être effectué avec un sol cultivé en plus des parcelles dénudées. On peut utiliser des données obtenues en laboratoire ou en serre pour compléter les données recueillies sur le terrain. Toutefois, l'utilisation de ces dernières données exigera une description des conditions dans lesquelles les données ont été recueillies et une explication sur comment les différences entre les conditions en laboratoire/serre et les résultats d'une étude sur le terrain et une hypothèse en laboratoire peuvent influer sur l'évaluation des résultats obtenus sur le terrain. Les études doivent également comprendre une parcelle témoin non traitée.

Vu la variabilité à l'échelle du champ, les unités expérimentales doivent être répétées dans chaque étude DTC. Les répétitions servent à remplir les fonctions suivantes 29) :

- Fournir une estimation de l'erreur expérimentale;
- Améliorer la précision en réduisant l'écart-type d'une moyenne;
- Augmenter la portée des résultats de l'expérience grâce au choix et à l'utilisation appropriée des unités expérimentales variables;
- Contrôler la variance d'erreur;
- Effectuer des comparaisons statistiques de la variabilité à l'intérieur d'un site et entre les sites.

E. Procédure

1. Caractérisation du site

L'évaluation de la dissipation d'un pesticide exige une description détaillée des caractéristiques du site ainsi que la caractérisation des sols « représentatifs » de chaque site expérimental. Idéalement, le site choisi pour une étude DTC devrait comporter un seul type de sol de façon à réduire la variabilité au champ. Ce type de renseignement est essentiel pour l'évaluation sur place des propriétés chimiques et physiques du sol testé.

a. Description du site

Le site de l'étude doit être décrit à l'aide des éléments suivants : coordonnées géographiques (p. ex., latitude, longitude), localisation sur une carte (carte topographique, photo aérienne ou carte de levé des sols), localisation à l'intérieur du bassin hydrographique, formes de relief, points du paysage, configuration de la surface terrestre (p. ex., longueur et gradient de la pente, aspect et direction, micro-relief, rugosité, forme, altitude), enfin profondeur de la nappe phréatique. L'annexe IV présente une feuille descriptive suggérée pour les sites.

b. Caractérisation du sol

À chaque site, un pédon représentatif du sol doit être identifié et au moins un profil pédologique devrait être décrit par ses horizons (de préférence jusqu'à 2 m de profondeur), en tenant compte des propriétés morphologiques normalisées pour les sols (profondeur et épaisseur des horizons ou des couches, couleur de Munsell, texture, structure, macroporosité, profondeur de la couche de sol bloquant le passage aux racines, etc.). Les profils pédologiques seront décrits et classés en familles ou en séries selon un système reconnu internationalement et s'appliquant aux régions où est réalisée l'étude. Voici des exemples de systèmes reconnus à l'échelle internationale : celui du Natural Resources Conservation Service (NRCS) du United States Department of Agriculture (USDA), celui du Canada et celui de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO). En plus de la description de la morphologie du sol, il faut communiquer des renseignements sur les éléments suivants : matériau parental du

sol, végétation, classe d'érosion, classe de drainage naturel, ruissellement de surface, infiltration et conductivité hydraulique en milieu saturé. L'annexe V présente une description proposée pour le profil pédologique.

Il faut prélever des échantillons de sol de chaque horizon et les analyser en laboratoire afin de déterminer leurs propriétés physicochimiques. Les propriétés physiques doivent comprendre les éléments suivants : distribution granulométrique (c.-à-d. % de sable, % de silt et % d'argile, avec spécification des fractions granulométriques), type de texture (USDA), densité apparente du sol intact et courbe d'humidité du sol (0–15 bars) afin d'aider à déterminer le bilan d'eau du sol tout au long de l'étude. Les propriétés chimiques du sol doivent inclure le pH, le pourcentage de carbone organique et la capacité d'échange cationique. Pour déterminer ces propriétés, il faut utiliser des méthodes normalisées à titre de référence. (Voir 30) et 31) pour des exemples.) Selon les propriétés chimiques ou le site d'utilisation, des analyses additionnelles, comme la minéralogie des argiles, la surface spécifique et la capacité d'échange anionique (particulièrement dans les sols où dominent des argiles à faible activité ou provenant de matériaux volcaniques) de la couche de sol en surface ou épipédon et de l'horizon (couche) sous-jacent, peuvent être utiles pour déterminer le potentiel de sorption au site du champ. L'annexe VI présente un format proposé pour indiquer les propriétés du sol.

c. Conditions environnementales

La mesure des variables météorologiques est nécessaire pour comprendre la dissipation du pesticide au champ. Les relevés quotidiens du maximum, du minimum et de la température moyenne (air et sol), des précipitations totales, de la vitesse moyenne du vent et du potentiel d'évapotranspiration sont recommandés à partir du cinquième jour avant la première application du pesticide jusqu'à la fin de l'étude. Lorsque l'irrigation est utilisée pour compléter les précipitations, il faut également indiquer la date de l'irrigation et la quantité d'eau d'irrigation. Les données climatologiques historiques doivent être recherchées afin de faciliter l'évaluation des données sur le site eu égard à la variation régionale à long terme; la source ainsi que les sites correspondant à ces données devraient être spécifiés. Les données climatiques historiques doivent comprendre les valeurs suivantes : précipitations mensuelles moyennes, températures minimale et maximale, moyennes pour chaque mois, dates et nombre de jours de la période annuelle moyenne sans gel. L'annexe VII présente un format proposé pour indiquer les conditions météorologiques historiques.

d. Historique de la gestion

Les renseignements sur l'utilisation du site de l'étude, par exemple les cultures produites, les pesticides et les engrais employés, devraient être fournis pour les trois années antérieures. Le site choisi ne doit pas avoir d'antécédents d'utilisation du pesticide de l'étude ou d'autres pesticides de même nature (catégorie chimique, produits de transformation non volatils, etc.) pendant au moins trois ans avant l'étude. Cette exigence est nécessaire afin de réduire les interférences analytiques et une éventuelle adaptation

microbienne lors de l'essai. Les facteurs de gestion, comme les méthodes de travail du sol et de culture et les pratiques d'irrigation. doivent être décrits en détail. L'annexe VIII propose un format pour indiquer l'historique de l'utilisation et de la gestion des terres.

2. Application de la substance à l'essai

L'étude DTC doit examiner l'effet de la formulation du pesticide sur la dissipation. Les différences dans les formulations entraînent probablement des variations dans le devenir ou le transport du pesticide. Par exemple, les formulations en granulés ou en microcapsules peuvent libérer la matière active plus lentement que les formulations en concentré émulsifiable. C'est la raison pour laquelle des études distinctes devraient être effectuées avec au moins une formulation représentative de chacun des groupes de formulations énumérés ci-après. Si le demandeur juge que les diverses formulations commerciales d'un pesticide donné ne changeront probablement pas le devenir de la matière active, il doit fournir les données justifiant cette hypothèse dans le cadre du rapport d'étude. Il est généralement possible de comparer une étude sur le terrain faite avec des liquides hydrosolubles, des poudres hydrosolubles, des concentrés émulsifiables contenant des liquides dispersables dans l'eau, des poudres mouillables ou des granulés dispersables dans l'eau. Toutefois, il est nécessaire d'effectuer des études séparées pour les granulés et les pesticides en microcapsules.

Voici les regroupements recommandés pour les formulations de pesticides :

Liquides solubles dans l'eau, poudres solubles dans l'eau et concentrés émulsifiables
La libération d'une matière active dans l'environnement est régie par le type de formulation et les conditions environnementales spécifiques au site. Les liquides et les poudres solubles dans l'eau forment des solutions vraies lorsqu'on les mélange avec l'eau; les concentrés émulsifiables sont constitués de pesticides solubles dans l'huile et d'émulsifiants. Ces formulations n'ont sans doute que peu d'effets sur le transport du pesticide dans le sol 32).

Liquides dispersables dans l'eau, poudres mouillables et granulés dispersables dans l'eau
Les liquides dispersables dans l'eau, les poudres mouillables et les granulés dispersables dans l'eau sont constitués de particules solides finement broyées, de taille variable. Diverses études montrent que ces formulations peuvent influer sur le transport des pesticides dans le sol 33) 34) 35). Par exemple, Ghodrati et Jury 33) ont montré que les formulations de poudres mouillables sont peut-être plus résistantes à l'écoulement préférentiel que les concentrés émulsifiables et les matières actives de qualité technique dissoutes dans l'eau.

Granulés
Après des précipitations ou de l'irrigation, les formulations granulaires libèrent graduellement la matière active, comme une fonction de diffusion ou de lessivage 36). Ce

type de formulation pourrait exercer un effet significatif sur le transport de la matière active s'il pleut ou s'il y a de l'irrigation après l'application.

Pesticides en microcapsules
Les formulations en microcapsules/à libération lente peuvent réduire le potentiel de lessivage à travers le sol 32), mais peuvent donner lieu à des pertes plus élevées de produit chimique en surface, comparativement à d'autres formulations 37). La documentation disponible sur les effets des formulations en microcapsules/à libération lente est plutôt disparate et l'expérimentation de ce type de formulation doit être évaluée au cas par cas.

Dans l'étude DTC, le produit pesticide doit être appliqué à la dose maximale proposée conformément au mode d'emploi sur l'étiquette. Dans certains cas limites (p. ex., pour les doses ultra-faibles), il pourrait être nécessaire d'appliquer le pesticide à une dose supérieure au maximum proposé, en raison des limites de détection analytique.

L'équipement recommandé pour l'application du pesticide lors de l'étude DTC doit être de haute précision, adapté à une formulation pesticide donnée (certains pesticides pourraient devoir être homogénéisés par un dispositif de mélange en continu dans le réservoir) et équipé d'un système pour réduire au minimum les pertes par dérive.

L'application du pesticide - notamment la date et le nombre d'applications - doit être conforme à l'étiquetage. L'application du pesticide doit :

- être effectuée à la date ou aux dates de l'année et au(x) stade(s) de développement de la culture, où il est normalement utilisé;

- être effectuée selon le mode d'emploi sur l'étiquette pour la formulation spécifique (p. ex. un pesticide granulaire applicable en bande doit être appliqué en bande dans l'étude de la dissipation au champ);

- se faire par incorporation, si le pesticide est normalement incorporé;

- être mesurée à l'aide de cartes de pulvérisation ou de techniques de vérification similaires, connexes à la dose d'application et à la concentration mesurée dans le réservoir de produit à pulvériser.

Lorsque des applications multiples sont permises, l'expérience doit être conçue pour permettre les évaluations de la dissipation. La conception de l'étude devrait inclure la collecte et l'analyse d'échantillons recueillis avant et après chaque application en plus d'un ensemble complet d'échantillons prélevés après la dernière application afin d'estimer le taux de dissipation. La répétition du traitement sur plusieurs parcelles permettra d'évaluer les applications tant uniques que multiples. Le présent document d'orientation admet que l'emploi d'applications multiples peut compliquer l'analyse des données générées au cours de l'étude. Cependant, un aspect essentiel de l'étude DTC est

que les conditions dans lesquelles elle est réalisée reflètent le plus fidèlement possible les conditions d'utilisation réelle du pesticide. De plus, l'emploi d'une quantité saisonnière maximale de pesticide lors d'une seule application peut modifier l'état des populations microbiennes du sol et, par ricochet, les résultats de l'étude. Compte tenu de ces facteurs, il est recommandé que l'étude DTC soit réalisée à l'aide d'applications multiples à la dose maximale permise, spécifiée sur l'étiquette du composé.

3. Durée de l'étude

La durée de l'étude DTC, qui peut généralement atteindre deux ans, doit être suffisante pour déterminer le TD_{75} du composé d'origine ainsi que le mode de formation et de réduction des principaux produits de transformation dans le sol. Pour déterminer la réduction de ces derniers, la durée de l'étude doit être suffisante pour mesurer le temps nécessaire à leur dissipation à 25 % de leur quantité maximale décelée dans le sol. Les principaux produits de transformation sont ceux qui comptent chacun ≥ 10 % de la quantité appliquée à n'importe quel moment pendant les études en laboratoire ou qui ont été caractérisés comme étant potentiellement toxiques ou préoccupants du point de vue environnemental.

4. Gestion

La gestion (p. ex., fertilisation, préparation du lit de semences, désherbage, ensemencement et travail du sol) de l'étude sur la dissipation au champ doit être effectuée selon les bonnes pratiques agricoles. Le travail du sol (travail du sol classique, travail de conservation du sol, aucun travail du sol) doit être celui généralement utilisé pour une culture donnée et tel que recommandé sur l'étiquette.

5. Irrigation

Il est primordial que l'étude prévoit des quantités suffisantes d'eau pour répondre quantitativement et chronologiquement aux besoins de la culture. Si le profil d'emploi comprend de l'irrigation pour compléter les besoins en eau de la plante, alors l'étude devrait elle aussi faire appel à l'irrigation. Dans ce cas, l'étude doit prévoir un échéancier approprié et suffisamment d'eau pour satisfaire les besoins de la culture à raison de 110 % à 120 %. De plus, dans le cas des parcelles dénudées, le site doit recevoir suffisamment d'eau au moment approprié pour répondre aux besoins de la culture selon ce profil d'emploi. En d'autres termes, un site de parcelle dénudée prévue pour la culture du maïs, doit recevoir de 110 % à 120 % de l'eau nécessaire à la culture du maïs dans cette région. À l'inverse, si le profil d'emploi ne comporte pas d'irrigation, il n'est pas nécessaire que les études au champ fassent appel à de l'irrigation complémentaire. Cependant, il pourrait être nécessaire de préparer le site pour l'irrigation, au cas où les conditions seraient plus sèches que la normale. Dans le cas des sites non irrigués, l'étude doit prévoir que le site reçoive de 110 % à 120 % des précipitations mensuelles normales.

6. Conditions environnementales et suivi

Les conditions environnementales suivantes doivent être enregistrées quotidiennement au site d'étude :

- Précipitations
- Température moyenne de l'air
- Évapotranspiration potentielle ou évaporation bac (peut être déterminée dans un site voisin, ou encore l'évapotranspiration pourrait être calculée à partir de données environnementales)
- Heures d'ensoleillement et intensité du rayonnement solaire
- Température moyenne du sol
- Teneur en humidité du sol

a. Bilan hydrique du sol

La teneur en eau du sol peut influer sur le mode de dégradation, le degré d'activité microbienne, le potentiel de volatilisation, la croissance de la plante et le potentiel de déplacement (c.-à-d. vers le haut ou le bas dans le profil pédologique). Pour interpréter les voies et les modes de dissipation de la substance à l'essai, la teneur en eau du sol doit être mesurée régulièrement pour déterminer adéquatement le flux d'eau dans le sol. Il est préférable d'effectuer des mesures continues ou quotidiennes, et il faut au moins recueillir des données à chaque date d'échantillonnage. Parmi les diverses méthodes et dispositifs pour mesurer la teneur en eau du sol, on peut citer les tensiomètres, la réflectométrie à dimension temporelle, les sondes à neutrons, les plaques de plâtre et la mesure directe de la teneur en humidité des échantillons de sol 30).

b. Utilisation de traceurs pour déterminer la profondeur potentielle de lessivage

Un traceur classique peut être appliqué avec le produit chimique à l'essai pour aider à déterminer la direction, la profondeur et la vitesse de déplacement de l'eau du sol à travers la zone vadose. Le choix du traceur doit tenir compte des caractéristiques de ce dernier, y compris les sources potentielles d'interférence, les concentrations naturelles/initiales, les limites de détection de l'analyse et les pertes potentielles, comme l'absorption par les plantes. Si un traceur est utilisé, les concentrations naturelles doivent être déterminées avant l'étude.

c. Température du sol

La température du sol peut elle aussi influer sur la vitesse de dégradation, le degré d'activité microbienne, le potentiel de volatilisation, la croissance des plantes ainsi que le potentiel et la direction de déplacement de l'eau (c.-à-d. vers le haut ou le bas dans le profil pédologique). Les stations météorologiques modernes installées sur place mesurent généralement la température du sol, laquelle doit être utilisée pour interpréter les résultats des études sur la dissipation au champ.

7. Échantillonnage du sol

Les échantillons de sol pour l'analyse des résidus doivent être représentatifs de chaque parcelle d'expérimentation parallèle à chaque date d'échantillonnage. Les parcelles d'expérimentation parallèles peuvent être définies comme des sections homogènes répétitives d'un champ traitées de façon similaire avec le pesticide à l'essai pour permettre de comparer les traitements. Les procédures d'échantillonnage peuvent avoir un effet majeur sur la variabilité des concentrations de pesticide dans le sol; un échantillonnage précis et homogène est primordial pour l'obtention de résultats significatifs. Pour la conception d'un protocole approprié d'échantillonnage du sol, il faut tenir compte de certaines variables, comme la taille de la parcelle, la variabilité du sol, les pratiques de gestion culturale, la méthode d'application du pesticide et les connaissances existantes sur le comportement du pesticide dans l'environnement.

a. Schémas d'échantillonnage

Les carottes de sol doivent être marquées après l'échantillonnage. En obturant les trous avec du sol provenant de zones du site non traitées, on évitera la contamination croisée à des profondeurs plus grandes et les résultats anormaux qui s'en suivraient.

Un schéma d'échantillonnage du sol systématique ou aléatoire 38) peut être adopté, selon le type d'application du pesticide et des autres variables énumérées précédemment. Par exemple, le sol peut être échantillonné uniquement en rangs (sillons de semences ou traitement en bandes) ou selon un schéma aléatoire qui permet de couvrir toute la zone traitée (c.-à-d. par application à la volée). Comme il pourrait être difficile d'obtenir des résultats interprétables à l'aide de l'échantillonnage en rangs, il faut être extrêmement prudent lors de l'application des procédures d'échantillonnage.

Afin d'éviter la variabilité résultant d'une couverture potentiellement insuffisante, de la dérive ou d'effets lisières, les rangs extérieurs aux zones traitées doivent être exclus de l'échantillonnage.

Dans les petites parcelles, l'échantillonnage systématique est préférable pour s'assurer que tous les secteurs traités de la parcelle soient représentés et pour éviter plus facilement l'échantillonnage dans un trou de prélèvement antérieur ou dans des zones où les modes de pulvérisation par passages successifs de l'équipement de pulvérisation pourraient avoir entraîné des chevauchements ou couvert insuffisamment la surface.

Les carottes de plus grand diamètre devraient réduire la variabilité au champ. Pour les études DTC, on a généralement prélevé des carottes de deux pouces de diamètre, mais l'utilisation de carottes à diamètre plus grand devrait être envisagée dans la conception du champ.

b. Profondeur d'échantillonnage du sol

Afin de démontrer de manière exhaustive le devenir du pesticide à l'étude, le sol doit être prélevé à une profondeur suffisante pour englober, à chaque prélèvement, la distribution verticale du pesticide et de ses principaux produits de transformation. Les données provenant des essais en laboratoire (propriétés physicochimiques, mobilité et transformation) peuvent, avec les estimations portant sur l'alimentation en eau (p. ex., données sur les précipitations moyennes et irrigation prévue, combinées aux estimations de l'évapotranspiration) et les propriétés de perméabilité du sol, servir à déterminer les profondeurs appropriées. L'échantillonnage du sol doit se faire à au moins un mètre de profondeur, particulièrement pour les pesticides dont les caractéristiques sur le devenir déterminé en laboratoire montrent que le lessivage est une importante voie de dissipation.

Les principaux processus de transformation se situent généralement à l'intérieur de la zone « biologiquement active » du sol. Aux fins de l'échantillonnage, cette zone peut être définie comme étant la profondeur maximale de travail du sol, la profondeur d'enracinement des plantes cultivées ou encore la profondeur de la couche de sol imperméable, en prenant la plus profonde des trois. Si les études en laboratoire indiquent un faible potentiel de lessivage pour un pesticide, l'échantillonnage du sol devrait être axé sur cette zone de sol, plutôt que sur les sous-sols. Le concept de zone de sol « biologiquement active » donnera à l'expérience la souplesse voulue pour répondre aux différences dans les pratiques agronomiques, les types de sols et les caractéristiques des sites.

Pour la plupart des études, les carottes de sol devraient être prélevées à 1 m de profondeur et divisés au moins en six sections pour les analyses (p. ex., 15 cm, 15 cm, 15 cm, 15 cm, 20 cm et 20 cm). Dans le cas des pesticides à faible dose d'application ou lorsque les résultats des études en laboratoire font état d'une très faible mobilité du produit chimique initial et de ses principaux produits de transformation dans le sol, les carottes pourraient être fractionnées en sections plus épaisses de façon à compenser pour la dilution des résidus de produit chimique avec un excès de sol. Dans tous les cas, l'analyse des segments de carottes doit clairement définir l'étendue du lessivage du produit chimique initial et de ses principaux produits de transformation dans le profil pédologique.

Les sols doivent être échantillonnés à une profondeur suffisante pour que la section inférieure des carottes ne contienne pas de quantités décelables de la matière active ou des principaux produits de transformation. En l'absence de précipitations ou d'irrigation, l'échantillon initial, ou échantillon au temps zéro, peut être prélevé à au moins une section de carotte en-dessous de la profondeur d'incorporation. Par exemple, un pesticide incorporé à 3 pouces sous la surface devrait être échantillonné de 0 à 6 pouces et de 6 à 12 pouces, en supposant un intervalle de 6 pouces.

c. Périodes d'échantillonnage du sol

Les échantillonnages doivent être effectués avant le traitement, immédiatement après le traitement (temps zéro) et à intervalles croissants (quotidiens, hebdomadaires, mensuels) entre les prélèvements. S'il y a plus d'une application, l'échantillonnage doit être fait avant et immédiatement après chaque application, puis à intervalles croissants après la dernière application. Les intervalles de temps doivent être basés sur les résultats des études en laboratoire et d'études au champ, s'ils sont disponibles. La fréquence d'échantillonnage doit tenir compte des estimations de demi-vie en laboratoire, cette fréquence allant en croissant pour l'échantillonnage de composés à demi-vie plus courte. Parmi les autres facteurs pouvant influer sur la fréquence d'échantillonnage, il y a la mobilité du composé et les conditions environnementales propres au site (p. ex. précipitations et microclimat). La fréquence de l'échantillonnage devrait se situer dans la période suivant l'application et viser à caractériser la dissipation de la substance à l'essai. Cependant, le nombre et la distribution des périodes d'échantillonnage doivent également être suffisants pour caractériser adéquatement la formation et la diminution des produits de transformation.

La dissipation d'un produit utilisé pour des applications multiples au cours d'une saison doit être étudiée tout au long d'un cycle complet d'applications 22).

Les données sur les résidus doivent être recueillies jusqu'à ce qu'au moins 75 % du pesticide et (ou) de ses principaux produits de transformation aient disparu du profil pédologique ou jusqu'à ce que le mode de dissipation ait été clairement défini 41) 42). Le commanditaire de l'étude doit déterminer le temps de dissipation à 50 % (TD_{50}) et à 75 % (TD_{75}) par rapport à la concentration initiale, car il arrive souvent que la constante de dissipation diminue avec le temps (c.-à-d. que la demi-vie, contrairement à la cinétique du premier ordre, n'est pas constante). Si on n'atteint pas 75 % de dissipation avant le gel à l'automne, l'étude doit être poursuivie au cours de l'année ou des années suivantes.

La parcelle doit être échantillonnée à la fin de la saison de croissance afin de déterminer la rémanence de résidus jusqu'à la saison suivante; il pourrait être nécessaire de procéder à des échantillonnages les années suivantes. Des études à long terme pourraient être requises si la dissipation est lente. Cela est particulièrement important pour les pesticides persistants à faible mobilité ou pour les produits chimiques qui ont une certaine activité pesticide à faible concentration.

Si l'étude comprend une parcelle témoin, il suffira d'échantillonner le sol aux premiers stades de l'étude, avec un nombre limité d'échantillons. L'échantillon témoin sert à vérifier qu'il n'y a pas présence de pesticide avant l'application de ce dernier et à obtenir les renseignements concernant les pertes possibles de pesticide par dérive.

d. Échantillonnage au temps zéro

La concentration au temps zéro jette les bases pour tout l'échantillonnage ultérieur et sert à s'assurer que le pesticide a été appliqué de façon uniforme et précise. Les points suivants doivent être considérés lors de l'élaboration d'un protocole d'échantillonnage au temps zéro pour une application unique sur un sol dénudé :

- Disponibilité d'une méthode analytique appropriée, possédant des limites de détection assez faibles pour déceler le composé d'origine et les principaux produits de dégradation à des concentrations pertinentes
- Traitement de tous les échantillons enrichis de la même manière que les échantillons de sol
- Expérimentation des dispositifs de vérification avant leur emploi pour établir la confiance dans la compatibilité avec la substance à l'essai
- Application de facteurs de correction raisonnables, à la condition qu'ils se situent dans une plage de 10 % à 20 %, et ce, même si la correction n'est pas nécessaire
- Vérification de la dose réelle appliquée
- Calcul d'une concentration prévue au champ
- Comparaison des concentrations au temps zéro avec la concentration prévue

Pour les applications multiples, chaque application doit être traitée au temps zéro et il faut déterminer les concentrations avant et immédiatement après l'application.

Dans le cas des parcelles cultivées, la stratégie d'échantillonnage au temps zéro doit être modifiée pour mesurer la fraction de pesticide qui atteint le feuillage, car elle se retrouvera à la surface du sol.

La concentration initiale dans le sol immédiatement après le traitement (temps zéro) est une valeur repère essentielle. L'échantillonnage au temps zéro est recommandé pour vérifier les concentrations de résidus atteignant la cible et confirmer l'uniformité de la distribution. Les résidus de pesticide dans tous les échantillons de sol ultérieurs sont évalués par rapport à cette valeur. Une valeur initiale pour les résidus sensiblement inférieure à la valeur obtenue avec un échantillon ultérieur peut compromettre l'utilité de l'étude en enlevant toute signification aux estimations des temps de dissipation (TD_{50} et TD_{75}). On n'insistera jamais assez sur l'extrême importance que l'application précise et la comptabilisation d'un pesticide au temps zéro représentent pour l'évaluation des résultats de l'étude. Idéalement, une étude doit utiliser des techniques qui maximisent l'application du pesticide au champ à la dose ciblée et qui maintiennent les résultats au temps zéro corrigé (concentration au temps zéro après corrections liées à l'efficacité de l'application et aux résultats obtenus lors de la surveillance) à moins de 10 % de cette dose. Toutefois, il faut reconnaître que c'est un « idéal » et que l'on ne peut pas toujours l'atteindre.

Pour déterminer la concentration au temps zéro, il faut suivre les étapes suivantes :

- Analyse du mélange à pulvériser de la cuve avant et après l'application

- Utilisation de moyens de prélèvement, comme les papiers-filtres et les cartes de pulvérisation
- Échantillonnage du sol immédiatement après l'application

Il est préférable d'effectuer l'échantillonnage au temps zéro en double; les deux séries d'échantillons de sol seront traitées séparément de façon à obtenir deux estimations de la concentration moyenne au temps zéro. Les données d'échantillonnage au temps zéro doivent être utilisées pour confirmer que le pesticide a été appliqué uniformément sur chaque parcelle à la dose prévue. Les techniques employées et toute carence liée à l'application du pesticide au champ doivent être décrites et prises en compte lors de l'analyse des résultats de l'étude.

Bien qu'on ne l'exige pas de façon systématique, il y a des cas où une parcelle cultivée doit être échantillonnée concurremment à une parcelle de sol dénudé. Dans ce cas, il faut, pour une stratégie d'échantillonnage d'un protocole bien conçu, tenir compte des facteurs suivants :

- Échantillons au temps zéro
- Types d'échantillon (c.-à-d. sol ou plante) et fréquence d'échantillonnage
- Localisations des échantillons (entre les rangs, sous les rangs)
- Comptabilisation de l'absorption par les plantes par rapport à la dissipation foliaire
- Résidus dans les racines
- Facteurs chimiques, comme le type de formulation et la méthode d'application
- Caractéristiques de la culture

e. Nombre et mélange d'échantillons

Le but de l'échantillonnage du sol de l'étude DTC est de mesurer la concentration moyenne du pesticide (et de ses produits de dégradation ou de transformation) de façon à pouvoir exercer un suivi quantitatif en fonction du temps. Pour obtenir une estimation fiable de la concentration moyenne représentant toute la parcelle traitée, il faut prélever un nombre suffisant de carottes afin de parvenir à une variabilité acceptable de la concentration sur l'ensemble de la parcelle. Le nombre de carottes nécessaires pour évaluer la concentration moyenne (statistiquement, la taille de l'échantillon) dépendra ensuite de la précision souhaitée (c.-à-d. écart-type autour de la moyenne) et de la variabilité de la concentration du pesticide au champ (variabilité du champ ou de la population).

Les statistiques de cette estimation ont été élaborées il y a plusieurs années (Gilbert, 1987) et ont été incorporées dans un calculateur (DQO-PRO) par le programme Superfund de l'EPA pour aider à élaborer les Data Quality Objectives (DQO). Le processus DQO est une démarche de conception expérimentale visant à définir quantitativement les activités d'échantillonnage, en tenant compte de la précision requise pour les données à la base du processus décisionnel.

Dans le cas de l'étude DTC, le principal DQO est la mesure de la concentration moyenne à chaque date d'échantillonnage, avec une erreur assez petite (écart-type) pour pouvoir utiliser les moyennes à différentes dates d'échantillonnage lors de l'étude afin de calculer une vitesse de dissipation à partir du sol statistiquement significative. Les données présentées par Jones *et al.* en 2004 47) à la 227e assemblée annuelle de l'American Chemical Society semblent montrer que l'écart-type entre 16 échantillons analysés individuellement dans diverses études DTC est d'environ 110 %. (Cette analyse donne une estimation de la variabilité du champ ou de la population.) D'autres études réalisées par l'industrie (I. van Weesenbeck, 2004 48)) laissent supposer que la variabilité dans les demi-vies calculées est inférieure à la variabilité des concentrations moyennes à partir desquelles elles sont calculées (en supposant une variabilité constante des moyennes pour le sol tout au long de l'étude), et que des écarts-types allant jusqu'à 100 % pour la concentration moyenne signifient une erreur tolérable pour des demi-vies pouvant atteindre une année.

Le tableau qui suit, basé sur des calculs effectués avec DQO-PRO, donne le nombre de carottes analysées individuellement, nécessaires pour évaluer, à un niveau de confiance de 95 %, la concentration moyenne à n'importe quel moment et à l'intérieur d'une plage d'erreur connue (écart-type), en faisant diverses suppositions sur la variabilité de la population. En supposant une valeur de 110 % pour une population, une taille d'échantillon de 15 ou 16 carottes devrait permettre d'évaluer la concentration moyenne à moins de 60 % de l'écart-type. Le nombre de carottes calculé par DQO-PRO était de 16, mais le prélèvement de 15 carottes facilite l'utilisation de trois parcelles ayant reçu le même traitement.

Le commanditaire de l'étude DTC pourrait utiliser un minimum de 15 carottes par épisode d'échantillonnage, même si ce nombre minimum semble indiquer que la concentration moyenne calculée à partir des 15 carottes n'est pas plus précis que le coefficient de variation (CV) de 60 %. Si les carottes sont mélangées avant l'analyse, l'écart-type des résultats devrait être corrigé pour tenir compte du mélange. (Note : si l'écart-type calculé à partir de l'analyse des carottes est supérieur au CV prévu, soit 60 %, la supposition de 110 % pour le CV au champ n'est peut-être pas valide et un plus grand nombre de carottes devra être prélevé.)

Si on veut obtenir une plus grande précision pour justifier davantage d'utilisations quantitatives pour les résultats d'études DTC, ou si on s'attend à plus de 110 % de variabilité au champ, alors le commanditaire de l'étude doit faire appel au tableau présenté en II.F.7.e. (tableau 1) ou au calculateur DQO-PRO pour trouver le nombre de carottes nécessaires permettant d'atteindre le niveau de précision souhaité.

Au tableau 1, l'aire ombrée représente l'erreur tolérable qui peut être obtenue pour l'estimation de la concentration moyenne (rangée supérieure) lorsque 30 à 45 carottes sont prélevées dans des champs dont la variabilité en concentration est représentée par les valeurs CV dans la colonne située complètement à gauche (population). Ces calculs supposent que les échantillons sont analysés individuellement ou qu'une correction est

apportée pour les échantillons combinés. Par exemple, si on suppose un CV de 200 % pour la population (champ), 34 carottes permettront d'estimer la concentration moyenne à moins de 79 % d'erreur, et 46 carottes l'estimeront à moins de 60 % d'erreur, après correction pour la combinaison. Si on suppose un CV de 100 % pour la population (champ), 46 carottes permettront d'estimer la concentration moyenne à moins de 30 % d'erreur, après correction pour la combinaison.

Tableau 1 Erreur tolérable dans l'estimation de la concentration moyenne

CV (%) de la population (champ)	Erreur tolérable dans l'estimation de la concentration moyenne (%) Nombre de carottes non combinées nécessaire pour estimer la moyenne avec une erreur tolérable à un niveau de confiance de 95 %									
	100 %	90 %	80 %	70 %	60 %	50 %	40 %	30 %	20 %	10 %
200	18	22	27	34	46	64	99	174	387	1540
190	17	20	25	31	41	58	90	157	350	1390
180	15	18	22	28	38	53	81	141	314	1248
170	14	17	20	26	34	47	72	126	280	1113
160	13	15	18	23	30	42	64	112	249	986
150	12	14	16	21	27	38	57	99	219	867
140	11	13	15	18	24	33	50	87	191	756
130	10	11	13	16	21	29	44	75	165	652
120	9	10	12	14	18	25	38	64	141	556
110	8	9	11	12	16	22	32	55	119	468
100	8	9	9	11	14	18	27	46	99	387
90	—	8	9	10	12	15	22	38	81	314
80	—	—	8	8	10	13	18	30	64	249
70	—	—	—	8	9	11	15	24	50	191
60	—	—	—	—	8	9	12	18	38	141
50	—	—	—	—	—	8	9	14	27	99
40	—	—	—	—	—	—	8	10	18	64
30	—	—	—	—	—	—	—	8	12	38
20	—	—	—	—	—	—	—	—	8	18

Finalement, certains principes s'appliquent à la conception de l'étude, quelle que soit l'utilisation qu'on attend des résultats. Le nombre et le diamètre (généralement 3 à 12 cm) des carottes de sol doivent être basés sur la taille de la parcelle, le type de sol et la quantité de sol nécessaires à l'analyse. Les sections de même profondeur des carottes de

sol provenant d'une seule parcelle d'expérimentation parallèle peuvent être mélangées intimement pour obtenir un échantillon mixte représentatif, qui pourra être analysé. Il faut, pendant chaque période d'échantillonnage, prélever un nombre suffisant de carottes par parcelle pour faire en sorte que l'échantillon soit représentatif de la parcelle. Par exemple, un échantillon mixte d'une parcelle de 2 m × 1 m peut être constitué de 15 carottes de sol (de 3 cm de diamètre) par période d'échantillonnage de plus d'une année 19) 20) 39) 40). Pour les parcelles plus grandes, les carottes ont généralement un diamètre supérieur 24) 38). La variabilité dans une grande parcelle est habituellement plus importante que dans une petite parcelle en raison de l'application moins uniforme de pesticide et de la variabilité spatiale du sol. Dans le cas des études au champ de durée plus longue et utilisant de petites parcelles, la surface de celles-ci doit être augmentée pour permettre le prélèvement d'un nombre de carottes plus grand, résultant d'un nombre accru de périodes d'échantillonnage. Si une parcelle de grande superficie contient des zones de différents types de sol, des sols de différentes teneurs en matière organique, etc., ou encore des mamelons ou des creux, alors des carottes représentatives des zones de différents types de sol doivent être combinées et analysées séparément des autres échantillons.

f. Manipulation des échantillons

Les échantillons de sol doivent être manipulés de la façon suivante :

- Les échantillons de sol doivent être congelés s'ils ne peuvent être traités immédiatement par extraction.

- Le séchage à l'air des échantillons de sol avant l'extraction n'est pas recommandé en raison de la perte possible de résidus chimiques par volatilisation.

- Pour vérifier la stabilité des résidus de pesticide pendant l'entreposage, des échantillons de sol non traités doivent être enrichis au champ à l'aide d'étalons analytiques (composé chimique initial et principaux produits de transformation) entreposés, puis traités par extraction et analysés à l'intérieur de la même période et de la même façon que les échantillons provenant de parcelles de champ traitées 21). Les résultats de récupération obtenus avec des échantillons enrichis au champ sont préférés aux données de récupération provenant d'études plus classiques sur la stabilité à l'entreposage, comme celles utilisant des échantillons enrichis en laboratoire.

8. Échantillonnage d'autres sources

Le dosage des résidus de pesticide présents dans le sol en fonction du temps fournit des renseignements directs sur certaines voies de dissipation, notamment la transformation, la sorption et le lessivage. Il y d'autres voies de dissipation qui souvent jouent un rôle majeur dans le devenir environnemental d'un composé, comme les suivantes : accumulation et métabolisme chez les plantes; volatilisation à partir de la surface du sol,

de l'eau et (ou) des plantes; fixation au sol; ruissellement; dérive du produit pulvérisé. Pour respecter les objectifs de l'étude DTC et déterminer où aboutit le pesticide dans l'environnement, le commanditaire de l'étude pourrait être appelé à concevoir le mode d'échantillonnage de façon à tenir compte des voies de dissipation qui ne sont pas couvertes par le seul prélèvement de carottes de sol.

a. Échantillonnage des plantes et du feuillage

Lorsque le pesticide est appliqué sur des parcelles cultivées, il faut échantillonner la matière végétale. Le mode d'échantillonnage doit être conçu de façon à pouvoir suivre la réduction des résidus foliaires de pesticides en fonction du temps, l'échantillonnage du feuillage doit aussi inclure une concentration de résidus au temps zéro. Les résidus de pesticide peuvent également être touchés par la dégradation abiotique (hydrolyse et (ou) photolyse), être déplacés vers l'intérieur du feuillage de la plante et se volatiliser à partir du feuillage plus facilement que du sol. Si l'un de ces processus à partir du feuillage est une voie probable de dissipation, l'étude doit être conçue pour faire en sorte que les mesures appropriées soient effectuées. Contrairement aux périodes d'échantillonnage du sol, les échantillons de feuillage doivent être prélevés plus fréquemment au début de l'étude de façon à pouvoir caractériser adéquatement la dissipation foliaire.

Il peut être approprié d'utiliser des études sur des plantes effectuées en laboratoire ou en serre à titre de substitut pour un échantillonnage exhaustif de matière végétale sur le terrain. Cependant, le titulaire d'homologation doit, lorsqu'il emploie de telles études pour appuyer une voie de dissipation dans une étude sur le terrain, caractériser toute différence entre les conditions des études en laboratoire ou en serre et celles de l'étude de dissipation sur le terrain. Ces études en laboratoire ou en serre devraient, lorsque possible, être effectuées dans des conditions semblables à celles de l'étude sur le terrain, c'est-à-dire mêmes plantes, application, traitement, etc. Le titulaire devrait considérer la collecte d'un ensemble d'échantillons de référence lors de l'étude sur le terrain afin de déterminer la quantité de pesticide retirée par la culture et d'établir des comparaisons avec les valeurs obtenues lors des études menées en laboratoire ou en serre.

b. Échantillonnage de l'air

Des études de suivi ont permis de déceler des résidus de pesticide dans l'atmosphère, ce qui montre que certains pesticides peuvent se volatiliser à partir du champ 43). Cependant, beaucoup de pesticides sont incorporés afin de retarder une volatilisation et d'améliorer leur efficacité. Dans les cas où la pression de vapeur et la constante de la loi d'Henry du pesticide ou les conditions environnementales propres au site (p. ex., temps chaud, vents) laissent supposer une volatilisation potentielle, l'étude DTC doit fournir des données significatives sur les pertes par volatilisation au champ. Dans ce cas, l'échantillonnage de l'air et des méthodes qui dosent les résidus de pesticide dans la phase vapeur peuvent être nécessaires pour déterminer si la volatilisation est une voie de dissipation. Pour caractériser adéquatement la volatilisation de la substance à l'essai, les échantillons d'air doivent être prélevés plus fréquemment au début de l'étude.

c. Échantillonnage pour les résidus de pesticide dans le ruissellement

Les études en laboratoire pourraient indiquer la possibilité que les résidus de pesticide se déplacent hors site, à l'état dissous dans l'eau de ruissellement, ou par l'érosion. L'étude DTC est généralement réalisée sur un site essentiellement plat. Cependant, si le profil d'emploi montre que le pesticide sera employé dans des endroits en pente (p. ex., dans des vergers) ou qu'il existe des risques significatifs associés à des expositions du milieu aquatique au ruissellement, alors une composante ruissellement pourrait être nécessaire 44).

9. Stratégies d'échantillonnage pour augmenter la sensibilité

Certaines stratégies pourraient être utilisées pour augmenter la sensibilité de la détection de pesticides dans les échantillons de sol, dont les suivantes :

- diminuer l'épaisseur de la profondeur du sol pour les échantillons (sections moins épaisses)
- augmenter la surface des échantillons de sol ou de feuillage
- augmenter le volume des échantillons d'eau de ruissellement ou d'air
- augmenter les doses
- augmenter le nombre de répétitions
- raffiner/améliorer les méthodes analytiques pour les produits initiaux et les principaux produits de transformation
- améliorer l'efficacité de la récupération

III. Données : analyse, interprétation et rapports

A. Analyses statistiques

Les données recueillies à partir de l'étude doivent être analysées à l'aide de méthodes statistiques qui décrivent la vitesse de dissipation du pesticide. Les méthodes doivent être spécifiées et conformes à la conception de l'étude; il faut indiquer la validité de l'ajustement des données à l'analyse statistique. Cette dernière doit mettre l'accent sur la dissipation du pesticide à partir de la couche supérieure de sol auquel le pesticide est appliqué ainsi que sur les comparaisons à l'intérieur du site et sur la variabilité entre les sites.

B. Interprétation et évaluation quantitative des données

Une évaluation des données recueillies dans l'étude de dissipation au champ et l'interprétation des résultats doit comprendre les éléments suivants :

- demi-vie et temps nécessaire pour 50 % et 75 % de dissipation du composé d'origine (respectivement TD_{50} et TD_{75}) dans les conditions au champ, déterminés à partir des données sur les résidus;

- paramètres de dissipation pour les principaux produits de transformation (p. ex., quantités et taux de formation et de dissipation, y compris le TD_{50});

- mobilité du composé d'origine et des principaux produits de transformation dans les conditions du champ;

- comparaison des paramètres de dissipation et de mobilité provenant des études au champ, avec les résultats correspondants obtenus en laboratoire et les prévisions basées sur les propriétés physicochimiques du pesticide (p. ex. solubilité dans l'eau, pression de vapeur, constante de la loi d'Henry, constante de dissociation et coefficient de partage *n*-octanol-eau);

- absorption de résidus de pesticide par les plantes au champ, comparativement à l'absorption en laboratoire ou en serre, dans le cadre des paramètres expérimentaux au site du champ, comme l'application, les paramètres climatiques (précipitations et température), édaphiques (propriétés du sol et conditions d'humidité) et culturaux;

- caractérisation et discussion concernant les divergences entre les résultats des études au champ et les études en laboratoire.

C. Considérations relatives au bilan massique

Les données résiduelles pour le composé d'origine et chacun des principaux produits de transformation ainsi que les résidus totaux des principaux produits chimiques doivent être exprimés en équivalents de composé d'origine en poids sec, puis en pourcentages de la concentration au jour 0. Ces pourcentages peuvent ensuite additionnés pour les divers compartiments environnementaux échantillonnés (p. ex., profondeurs de sol, air, eau, plantes) et représentés en fonction du temps pour évaluer un bilan massique global. Si ce dernier bilan est étonnamment faible, la ou les principales voies de dissipation n'ont peut-être pas été examinées adéquatement dans l'étude au champ.

D. Rapports

Le rapport de l'étude doit être clair et concis, avec des conclusions définitives sur le devenir et le transport du pesticide dans l'environnement après l'application de pesticide. Les résultats concernant les échantillons de sol devraient toujours être rapportés en poids sec avec le pourcentage d'humidité. La conclusion de l'étude doit être examinée aussi bien au niveau des données obtenues dans l'étude au champ que des voies prévisibles de dissipation, suggérées par les études en laboratoire. Il faut inclure une discussion sur la façon dont l'étude se compare aux autres études au champ pour cette matière active. Le rapport doit clairement caractériser les aspects de l'étude qui ont une portée directe sur les conclusions de l'auteur et la validité des résultats de l'étude.

En plus d'une description complète des méthodes analytiques, les données suivantes doivent être fournies :

- Renseignements sur la substance à l'essai et sur les produits de transformation connexes :
  - Formulation de la substance à l'essai
  - Limites de la détection/quantification analytiques
  - Propriétés physicochimiques et environnementales
  - Activité spécifique et positions de marquage (si appropriées)

- Renseignements sur le site de l'étude au champ :
  - Emplacement
  - Conditions climatiques et historique
  - Classification du sol et propriétés en fonction de la profondeur
  - Paramètre hydrologiques
  - Taille et configuration des parcelles traitées et des parcelles témoins
  - Historique sur les cultures, la gestion et l'emploi de pesticide
  - Profondeur du niveau phréatique

- Application de la substance à l'essai :
  - Date(s) d'application
  - Dose(s) d'application
  - Méthode d'application
  - Confirmation de la dose d'application
  - Conditions au champ au moment de l'application
  - Conditions météorologiques au moment de l'application

- Traceur(s) utilisé(s), s'il y en a :
  - Type de traceur(s)
  - Dose et méthode d'application

- Activités courantes :
  - Type de végétation
  - Pratiques agricoles (date d'ensemencement, date de la récolte, rendements, etc.)
  - Désherbage

- Conditions pendant l'essai :
  - Température quotidienne de l'air (minimum, maximum)
  - Précipitations et irrigation quotidiennes (rapports concernant chaque événement de précipitations), intensité et durée
  - Techniques d'irrigation
  - Total des précipitations et de l'irrigation pour la semaine et le mois
  - Température moyenne du sol pour la semaine
  - Teneur en eau du sol

- Évapotranspiration ou évaporation bac quotidiennes
- Déplacement des traceurs (s'il y en a)

- Résidus dans le sol (en mg/kg de poids sec et % de quantité appliquée) à chaque intervalle d'échantillonnage :
  - Concentration de la substance à l'essai à chaque profondeur du sol
  - Concentration des produits de transformation à chaque profondeur du sol
  - Concentration de radioactivité extractible à chaque profondeur de sol, si applicable
  - Concentration de radioactivité non extractible à chaque profondeur de sol, si applicable
  - Quantités totales de substance à l'essai, de produits de transformation, d'autres résidus extractibles non identifiés et de radioactivité non extractible, selon le cas

- Résidus sur et dans les plantes (en mg/kg de poids frais et en % de la quantité appliquée) à chaque intervalle d'échantillonnage, selon le cas. En outre, ces résidus doivent être rapportés selon la quantité de pesticide retirée d'une unité de surface de terrain afin que cela serve au calcul du bilan massique.

- Résidus décelés via d'autres avenues de dissipation (p. ex., volatilisation, ruissellement, lessivage), selon le cas

- Bilan massique (pourcentage de la substance à l'essai récupéré)

- Analyses statistiques appropriées des données recueillies

- Écarts par rapport au protocole et modifications apportées à ce dernier

Les données doivent être présentées sous forme de tableaux et de graphiques.

E. Conclusions de l'étude

Après un programme élargi de sensibilisation et d'étude, faisant appel aux divers intervenants et à la communauté technique, l'EPA et l'ARLA ont élaboré un processus d'orientation harmonisé pour la mise en œuvre d'une étude DTC. Au coeur de ce processus, il y a l'élaboration d'un modèle conceptuel, basé sur des hypothèses établies à partir de données de laboratoire ainsi que sur le profil d'emploi prévu et les propriétés physicochimiques du pesticide. Comme tel, le modèle conceptuel représente une prévision ou une hypothèse de travail pour l'étude DTC.

Bien que les données de laboratoire constituent le fondement de l'hypothèse et la base de l'approche par modèle conceptuel, l'étude DTC fournit le premier mécanisme pour tester et affiner l'hypothèse concernant la transformation, le devenir et le transport d'un pesticide dans les conditions réelles d'utilisation. En tant qu'étude clé du devenir dans

l'environnement, l'étude DTC permet à l'évaluateur du risque de comparer directement l'hypothèse établie en laboratoire sur la transformation, le devenir et le transport du pesticide avec les mêmes processus mesurés au champ. Sans l'étude de la dissipation (en milieu) terrestre au champ, l'évaluateur ne disposera pas d'un mécanisme de rétroaction pour évaluer l'hypothèse du comportement environnemental établie en laboratoire.

Des études DTC bien conçues permettent de caractériser le transport, la transformation et les processus d'assimilation biologique d'un pesticide au champ ainsi que les vitesses de dissipation du composé d'origine et des principaux produits de transformation. Contrairement aux études en laboratoire, les études DTC mettent en lumière les processus simultanés qui peuvent intervenir au champ. Par exemple, il peut y avoir biodégradation lors du lessivage ou du ruissellement. L'hydrolyse et la photolyse peuvent être augmentées au champ par certains constituants du sol, qui sont peut-être absents dans les études en laboratoire. De plus, les produits initiaux de l'hydrolyse et de la photolyse peuvent servir comme substrats à la dégradation microbienne.

À mesure que l'évaluation du risque passe d'une approche déterministe à une démarche plus affinée de type probabiliste, la nécessité d'une meilleure caractérisation des données employées dans une évaluation du risque va en augmentant. En caractérisant les données, l'évaluateur du risque a besoin de comprendre les suppositions, les limitations et l'erreur intervenant dans les résultats de l'étude. Le présent processus d'orientation a été élaboré pour répondre à ce besoin et fournir au commanditaire de l'étude la souplesse voulue pour concevoir une étude sans augmenter le coût pour la réaliser.

Liste des abréviations

ALENA	Accord de libre-échange nord-américain
ARLA	Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire
atm	atmosphère
C_{air}	concentration du composé dans l'air
C_{eau}	concentration du composé dans l'eau
$C_{eau+sol}$	concentration du composé dans l'eau et le sol
cm	centimètre
CODO	code de données
CPG	chromatographie en phase gazeuse
CPLHP	chromatographie en phase liquide à haute performance
CV	coefficient de variation
DQO	Data Quality Objectives
DTC	dissipation (en milieu) terrestre au champ
EPA	United States Environmental Protection Agency
EXAMS	Exposure Analysis Modeling System
FAO	Organisation des Nations-Unies pour l'alimentation et l'agriculture
FMR	facteur de mobilité relative
g	gramme
GUS	indice de potentiel de lessivage
K_{co}	coefficient d'adsorption du carbone organique du sol
K_d	coefficient d'adsorption linéaire
kg	kilogramme
K_{oe}	coefficient de partage *n*-octanol-eau
L	litre
m	mètre
méq.	milliéquivalent
mg	milligramme
mL	millilitre
mm Hg	millimètre de mercure
mPa	millipascal
OPP	Office of Pesticide Programs (EPA)
p/p	rapport poids/poids
P	pression de vapeur (torr) du composé
Pa	pascal
PAM	*Pesticide Analytical Manual*
pH	potentiel hydrogène
pK_a	constante de dissociation acide
pK_b	constante de dissociation basique
PM	poids moléculaire
po	pouce
ppm	partie par million
PRO	projet de directive
PRZM	Pesticide Root Zone Model
r	rapport poids du sol/poids de l'eau

S	solubilité du composé
SAP	Scientific Advisory Panel
SIG	système d'information géographique
T	température absolue
$t_{1/2}$	demi-vie
TD_{50}	temps de dissipation à 50 %
TD_{75}	temps de dissipation à 75 %
USDA	United States Department of Agriculture
v/v	rapport volume/volume
µg	microgramme
°C	Celcius
°K	Kelvin

Notes en fin de document

1) Cheng, H.H. 1990. *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*. Soil Sci. Soc. Amer. Book Series #2, Madison, WI.

2) Fletcher, C., S. Hong, C. Eiden et M. Barrett. 1989. *Standard Evaluation Procedure: Terrestrial Field Dissipation Studies.* EPA-540/09-90-073. United States Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs, Washington (DC).

3) Agriculture Canada, Environnement Canada et Pêches et Océans Canada. 1987. *Guide d'homologation des perspectives au Canada : chimie et devenir dans l'environnement.* Circulaire à la profession T-1-255. Ottawa, Canada.

4) Mastradone, P.J., J. Breithaupt, P.J. Hannan, J.A. Hetrick, A.W. Jones, R.D. Jones, R.J. Mahler, S. Syslo et J.K. Wolf. 1995. Critical assessment of terrestrial field dissipation guidelines. Dans : M.L. Leng, E.M.K. Leovey et P.J. Zubkoff (éd.). *Agrochemical Environmental Fate Studies: State of the Art*. Lewis Publishers, Boca Raton (Floride). p. 93-98.

5) American Society of Agronomy, Division of Environmental Quality (A5), Colloque : Integrating Environmental Fate and Transport Data from Laboratory to Field Studies. A.G. Hornsby, président de la division; J.K. Wolf et J.A. Hetrick, présidents du colloque. St. Louis (Missouri). 1995. Résumés publiés dans *Agronomy Abstract* (1995).

6) American Chemical Society, Agrochemical Division, Colloque : Pesticide Risk Assessment: From a Conceptual to a Quantitative Exposure Model. Al Barefoot et Don Wauchope, coprésidents. Anaheim (Californie). 2004. Résumés publiés dans *ACS National Meeting Technical Program.*

7) FIFRA Scientific Advisory Panel (SAP), Réunion : Review of Proposed Revised Guidance for Conducting Terrestrial Field Dissipation Studies. Octobre 1998, Arlington (Virginie). Internet : www.epa.gov/oscpmont/sap/1998/index.htm

8) Atelier sur la dissipation en milieu terrestre, Office of Pesticide Programs et Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire. Arlington (Virginie). 2002.

9) United States Code of Federal Regulations. Part 158 of Title 40, *Protection of the Environment.*

10) Canada. *Règlement sur les produits antiparasitaires*. Article 9.

11) Organisation de coopération et de développement économiques. 1993. *Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques*. OCDE, Paris.

12) United States Environmental Protection Agency. 1988. Pesticide Assessment Guidelines. Subdivision D: Product Chemistry. EPA-540/09-82-018. EPA, Office of Pesticide Programs, Washington (DC).

13) United States Environmental Protection Agency. 1982. Pesticide Assessment Guidelines. Subdivision N, Chemistry: Environmental Fate. EPA-540/9-82-021. EPA, Office of Pesticide Programs, Washington (DC).

14) Creeger, S.M. 1985. Standard Evaluation Procedure: Hydrolysis Studies. EPA-540/9-85-013. United States Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs, Washington (DC).

15) SETAC-Europe. 1995. *Procedures for Assessing the Environmental Fate and Ecotoxicity of Pesticides.* Society of Environmental Toxicology and Chemistry.

16) Whetzel, N.K. et S.M. Creeger. 1985. Standard Evaluation Procedure: Soil Photolysis Studies. EPA-540/9-85-016. United States Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs, Washington (DC).

17) Fletcher, C.L. et S.M. Creeger. 1985. Standard Evaluation Procedure: Aerobic Soil Metabolism Studies. EPA-540/9-85-015. United States Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs, Washington (DC).

18) Marlow, D.A., D.D. McDaniel, A.E. Dupuy, Jr. et E.M. Leovey. 1995. Data Reporting Guideline for Environmental Chemistry Methods. Subdivisions N, E, and K. United States Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs, Washington (DC).

19) Chapman, R.A. et C.R. Harris. 1982. Persistence of isofenphos and isazophos in a mineral and an organic soil. *J. Environ. Sci. Health.* B17: 355-361.

20) Harris, C.R., H.J. Svec et W.W. Sans. 1971. Toxicological studies on cutworms. VII. Microplot field experiments on the effectiveness of four experimental insecticides applied as rye cover crop and soil treatments for control of the dark-sided cutworm. *J. Econ. Entomol.* 64: 493-496.

21) Harvey, J. Jr. 1983. A simple method of evaluating soil breakdown of ^{14}C-pesticides under field conditions. *Residue Rev.* 85: 149-158.

22) Hill, B.D. 1981. Persistence and distribution of fenvalerate residues in soil under field and laboratory conditions. *J. Agric. Food Chem.* 29: 107-110.

23) Walker, A. et P.A. Brown. 1985. The relative persistence in soil of five acetanilide herbicides. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 34: 143-149.

24) Birk, L.A. et F.E.B. Roadhouse. 1964. Penetration and persistence in soil of the herbicide atrazine. *Can. J. Plant Sci.* 44: 21-27.

25) Hunter, J.H. et E.H. Stobbe. 1972. Movement and persistence of picloram in soil. *Weed Sci.* 20: 486-489.

26) Khan, S.U., H.A. Hamilton et J.E Hogue. 1976. Fonofos residues in an organic soil and vegetable crops following treatment of the soil with the insecticide. *Pestic. Sci.* 7: 553-558.

27) Kroetsch, D., R. Gangaraju, W. Effland, I. Nicholson, N. Thurman et D. Pagurek. 1998. A spatial decision support system for the selection of target areas for pesticide field dissipation studies. Document présenté lors de la First International Conference on Geospatial Information in Agriculture and Forestry, 1er au 3 juin 1998, Lake Buena Vista (Floride).

28) Soil Survey and Land Research Centre (SSLRC), Cranfield University (1998). SEISMIC, A unique national spatial information system for environmental modelling. SSLRC, Cranfield University, Silsoe, Bedford, Royaume-Uni. Internet : www.silsoe.cranfield.ac.uk/nsri/

29) Steel, R.G.D. et J.H. Torrie. 1980. *Principles and Procedures of Statistics: A Biometrical Approach.* McGraw-Hill Book Company, New York (New York).

30) Klute, A. 1986. *Methods of Soil Analysis - Part 1:* Second Edition, Physical and Mineralogical Methods, American Society of Agronomy, Madison (Wisconsin), monographie de l'ASA no 9.

31) Page, A.L. 1982. *Methods of Soil Analysis - Part 2*: Chemical and Microbiological Properties, American Society of Agronomy, Madison (Wisconsin), monographie de l'ASA no 9.

32) Flury, M. 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils - a review. *J. Environ. Qual* 25: 25-45.

33) Ghodrati, M. et W.A. Jury. 1992. A field study of the effects of soil structure and irrigation method on preferential flow of pesticides in unsaturated soil. *J. Contam. Hydro.* 11:101-125.

34) Hurto, K. et M. Prinster. 1993. Dissipation of turfgrass foliar dislodgeable residues of chlorpyrifos, DCPA, diazinon, isofenphos, and pendimethalin. Dans : K. Racke et A. Leslie (éd.). *Pesticides in urban environments: fate and significance*. American Chemical Society, Washington (DC). p. 86-99.

35) Wauchope, R. 1987. Tilted-bed simulation of erosion and chemical runoff from agricultural fields: II. Effects of formulation on atrazine runoff. *J. Environ. Qual.* 16(3):212-216.

36) Furmidge, C. 1984. Formulation and application factors involved in the performance of soil applied pesticides. Dans : R. Hance (éd.). *Soils and crop protection chemicals. Monogr. 27.* British Crop Protection Council, Croydon, Royaume-Uni. p. 49-64.

37) Kenimer, A., J. Mitchell, A. Felsot et M. Hirschi. 1997. Pesticide formulation and application technique effects on surface pesticide losses. *Trans. of ASAE* 40(6):1617-1622.

38) Roadhouse, F.E.B. et L.A. Birk. 1961. Penetration and persistence in soil of the herbicide 2-chloro-4,6-bis(ethylamino)-s-triazine (simazine). *Can. J. Plant Sci.* 41: 252-260.

39) Chapman, R.A. et C.R. Harris. 1980a. Insecticidal activity and persistence of terbufos, terbufos sulfoxide, and terbufos sulfone in soil. *J. Econ. Entomol.* 73(4): 536-543.

40) Chapman, R.A. et C.R. Harris. 1980b. Persistence of chlorpyrifos in a mineral and an organic soil. *J. Environ. Sci. Health* B15(l): 39-46.

41) United States Environmental Protection Agency. 1975. *Field dissipation studies. Guidelines for registering pesticides in the United States.* 40 FR (123): 26894-26896.

42) Smith, A.E. 1971. Disappearance of triallate from field soils. *Weed Sci.* 19(5): 536-537.

43) Taylor, A.W. et W.F. Spencer. 1990. Volatilization and Vapor Transport Processes. Dans : H.H. Cheng (éd.). *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling.* Soil Sci. Soc. Amer. Book Series #2, Madison (Wisconsin). p. 213-270.

44) Smith, C.N., D.S. Brown, J.D. Dean, R.S. Parrish, R.F. Carsel et A.S. Donigan, Jr. 1985. *Field Agricultural Runoff Monitoring (FARM) Manual.* EPA 600/3-85/043. United States Environmental Protection Agency, Athens (Géorgie).

45) Gilbert, R.O. 1987. *Statistical Methods for Environmental Protection Monitoring.* Van Nostrand Reinhold, p. 30-34.

46) Keith, L.H, G.L. Patton et P.G. Edwards. Radian International LLC, Austin (Texas). DQO-PRO 2.0: Calculator for estimating numbers of environmental samples and associated QC samples. Logiciel grand public offert sur le site Web de l'American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry : www.envirofacs.org/dqopro.htm

47) Jones, R.L. et coll. 2004. *Suitability of field data for determining degradation rates in environmental risk assessments.* Présenté lors de la 227^{e} assemblée nationale de l'American Chemical Society, Anaheim (Californie), mars 2004.

48) van Wessenbeck, I. 2004. *Comparison of lab and field DT50 PDFs and PRZM-3 soil and water concentration predictions*. Présenté lors de la 227e assemblée nationale de l'American Chemical Society, Anaheim (Californie), mars 2004.

Annexe I Définitions et unités

Cinétique d'ordre un : modèle qui suppose que la vitesse de dégradation/dissipation est proportionnelle à la concentration du réactif et qu'elle demeure constante pendant toute la durée de la réaction.

Le modèle cinétique d'ordre un est dérivé de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dP}{dt} = -kP \qquad P(0) = P_0$$

où :
P = poids du composé
P_0 = poids initial du composé
k = constante de vitesse du composé

L'intégrale de l'équation précédente est une équation exponentielle simple à deux variables (P et k) :

$$P = P_0 e^{-kt}$$

où :
P = poids du composé au temps t

Demi-vie ($t_{1/2}$) : durée moyenne requise pour réduire la concentration d'un pesticide (par dégradation, métabolisme ou dissipation quelconque) à la moitié de sa valeur initiale. À la fin de chaque période de demi-vie successive, la moitié de la concentration restante d'un pesticide aura disparu du système.

Demi-vie comparée au temps de dissipation à 50 % : théoriquement, lorsque la réaction correspond à un modèle de dégradation de premier ordre, la demi-vie sera équivalente au temps de dissipation à 50 %. Dans ce cas, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du réactif et constante en fonction du temps. Cependant, lorsque la vitesse de dégradation n'est pas de premier ordre, la demi-vie et le temps de dissipation à 50 % seront différents. Dans cette situation, la demi-vie est généralement supérieure au temps de dissipation à 50 %. Les divergences entre la $t_{1/2}$ et le TD_{50} semblent indiquer que la dégradation du pesticide correspond à un modèle de réaction qui n'est pas de premier ordre.

Dissipation : processus global menant à la disparition de substances de leur site d'application ou d'un milieu environnemental. La dissipation comprend deux principaux types de processus : les processus de transport, comme la volatilisation, le lessivage, l'assimilation par les racines, le ruissellement ou l'érosion, qui transfèrent des substances dans d'autres milieux environnementaux et les processus de transformation, comme la dégradation microbienne, l'hydrolyse ou la phototransformation, qui forment des produits de transformation.

Parcelle : unité expérimentale, p. ex., parcelle témoin, parcelle traitée.

Parcelle d'expérimentation parallèle : l'une de deux ou de plusieurs parcelles traitées de façon identique à un site donné.

Principaux produits de transformation : produits de dégradation/métabolites du composé d'origine, qui sont observés en tout temps au cours des études en laboratoire à un niveau égal ou supérieur à 10 % de la concentration initiale du composé d'origine. Les principaux produits de transformation peuvent également comprendre d'autres composés significatifs du point de vue toxicologique.

Techniques idéales d'application et d'ensemencement : utilisation de matériel spécialement adapté pour appliquer un pesticide de façon précise lors d'essais sur parcelles au champ se rapprochant le plus possible des méthodes réelles mises en œuvre au champ.

Temps de dissipation à 50 % (TD_{50}) : temps requis pour qu'il y ait dissipation de 50 % de la concentration initiale de pesticide. Contrairement à la demi-vie, le temps de dissipation ne suppose aucun modèle de dégradation spécifique (notamment aucune dégradation de premier ordre).

Temps de dissipation à 75 % (TD_{75}) : temps requis pour qu'il y ait dissipation de 75 % de la concentration initiale de pesticide. Contrairement à la demi-vie, le temps de dissipation ne suppose aucun modèle de dégradation spécifique (notamment aucune dégradation de premier ordre).

Site : emplacement géographique exact d'une étude

Annexe II Feuilles de données pour caractériser les propriétés de la substance à l'essai

Le tableau ci-dessous présente les propriétés physicochimiques de la substance à l'essai et les études en laboratoire sur le devenir environnemental nécessaires pour concevoir une étude DTC.

Propriété/étude en laboratoire	Valeurs	Classification	Référence
Solubilité (mg/L)			
Pression de vapeur (Pa) Constante de la loi d'Henry (atm · m^3/mole)			
Constante de dissociation (pK_a ou pK_b)			
Coefficient de partage *n*-octanol-eau (K_{oe})			
Hydrolyse (demi-vie) Principaux produits de transformation			
Photolyse dans le sol (demi-vie) Principaux produits de transformation			
Biotransformation en milieu aérobie dans le sol (demi-vie et persistance) Principaux produits de transformation			
Biotransformation en milieu anaérobie dans le sol (demi-vie et persistance) Principaux produits de transformation			
Adsorption/désorption (K_d et K_{co}) Catégorie pour la mobilité			
Autre			

Annexe III Rapport sur la méthode analytique, l'assurance-qualité et le contrôle de la qualité et la validation

Les renseignements sur la chimie environnementale, nécessaires pour la validation indépendante des méthodes analytique- utilisées lors des études sur la dissipation au champ, sont présentés ci-dessous.

Documentation. Une description complète des méthodes analytiques utilisées dans toutes les étapes du protocole analytique doit être fournie, avec les renseignements suivants :

1. Nom et signature, fonction, organisation, adresse et numéro de téléphone de la ou des personnes responsables de la planification/supervision et des procédures/analyses de laboratoire

2. Titre, désignation et date de la ou des méthodes analytiques

3. Source de la ou des méthodes analytiques (p. ex., *Pesticide Analytical Manual* [PAM], Vol. II, ouvrage scientifique, rapports de compagnie)

4. Principes de la méthode analytique (description)

5. Copie de la ou des méthodes analytiques décrivant en détail les procédures suivantes :
   a) extraction
   b) nettoyage
   c) dérivatisation
   d) mesure et calcul de la quantité de résidus

6. Réactifs ou étapes de la procédure nécessitant des mises en garde spéciales afin d'éviter les risques pour la sécurité ou la santé

7. Caractérisation de la substance chimique analysée

8. Modifications, s'il y a lieu, de la ou des méthodes analytiques

9. Efficacité de l'extraction

10. Appareillage (p. ex., CPG)
    a) marque/modèle
    b) type/spécificité des détecteurs
    c) produits de garnissage de la ou des colonnes et taille
    d) gaz porteurs et débits
    e) températures
    f) limites de détection et sensibilité
    g) méthodes d'étalonnage

11. Interférences, s'il y a lieu

12. Techniques de confirmation
    a) autres garnissages de colonnes
    b) détecteurs
    c) spectrométrie de masse
    d) résonnance magnétique nucléaire

13. Date(s) d'échantillonnage, d'extraction et d'analyse de résidus

14. Caractérisation de l'échantillon (renseignements sur le codage et l'étiquetage)

15. Résultats concernant les résidus (exemples : données brutes, feuilles de travail de laboratoire, étapes de calcul des concentrations de résidus, facteurs de dilution, hauteur/surface des pics, facteurs de correction appliqués à la méthode [p. ex., stabilité à l'entreposage et valeurs de récupération de la validation de la méthode], courbe[s] d'étalonnage utilisée[s], ppm de résidus totaux et des constituants individuels s'ils sont une source de préoccupation spéciale, plage de concentration des résidus, chromatogrammes représentatifs, spectres des témoins et des échantillons traités)

16. Traitements statistiques des données brutes

17. Autres renseignements que le commanditaire de l'étude ou le chercheur juge appropriés et pertinents pour présenter une description complète et détaillée de la méthodologie analytique des résidus et des techniques de calculs des résultats pour ces résidus

Assurance de la qualité/contrôle de la qualité. Description complète des mesures prises pour garantir l'intégrité des résultats analytiques, avec des renseignements sur les éléments suivants :

1. Registres et (ou) procédures de tenue de dossiers, imprimés représentatifs d'instruments de mesure, comme des chromatogrammes et des analyses spectrales

2. Codage des échantillons

3. Utilisation d'échantillons répétés et de blancs

4. Utilisation d'une méthodologie analytique écrite et validée pour les analyses de résidus dans toutes les procédures d'essai et d'analyse, y compris les modifications apportées

5. Qualifications du personnel de laboratoire

6. Installations de laboratoire

7. Utilisation de verrerie, de solvants et de composés pour les essais, tous de grande qualité, afin de réduire au minimum la contamination

8. Étalonnage et entretien des instruments

9. Bonnes pratiques de laboratoire pour la manipulation de la ou des substances à l'essai

10. Plan de projet pour l'assurance de la qualité

11. Échéancier de vérification interne et externe, établi par le directeur de l'étude en faisant appel à une unité indépendante d'assurance de la qualité

Validation de la méthode par un laboratoire indépendant. Une description complète des procédures de validation de la méthode mises en œuvre par un laboratoire indépendant doit être présentée, avec les renseignements suivants :

1. Taux de récupération des composés à l'essai à partir du sol (substrat) à divers niveaux d'enrichissement, grâce à la méthodologie analytique des résidus

2. Niveau de sensibilité validé de la méthode

3. Résultats de l'étude et test statistique appliqué, incluant une présentation par étapes de la procédure de calcul du pourcentage de récupération, à partir des données brutes

4. Toutes les données et tous les renseignements nécessaires pour vérifier les résultats de manière indépendante

5. Sommaire des résultats

6. Discussion et conclusions au sujet des résultats

Annexe IV Feuille de données pour la caractérisation du site

Le tableau ci-dessous peut être utilisé pour décrire les caractéristiques pertinentes du site, qui peuvent influer sur la dissipation de la substance à l'essai en milieu terrestre.

Paramètre	Description du site	Source d'information
Coordonnées géographiques Latitude Longitude Source des données Code FIPS pour l'État, le comté		
Emplacement dans le bassin hydrographique		
Formes de relief		
Points du paysage		
Configuration de la surface terrestre Gradient de la pente Longueur de la pente Direction Micro-relief Rugosité Altitude Source(s) des données		
Profondeur de la nappe phréatique		
Moyenne (annuelle, mensuelle) de précipitations		
Température moyenne de l'air (quotidienne, hebdomadaire, mensuelle) Minimum Maximum		
Température moyenne du sol (quotidienne, hebdomadaire, mensuelle) Minimum Maximum		
Période annuelle moyenne sans gel Dates Nombre de jours		
Autre		

Annexe V Description du profil pédologique (USDA) par l'échantillon

CLASSIFICATION SYSTÉMATIQUE : Paleustalf aridique thermique, mixte, limoneux, fin; série Amarillo

DESCRIPTION DU PÉDON : limon sableux fin Amarillo - sol de prairie (Les couleurs correspondent aux sols secs, à moins d'indication contraire.)

A 0 à 11 pouces; limon sableux fin de couleur brune (7.5YR 4/4), brun foncé (7.5YR 3/4) à l'état humide; structure granulaire fine peu développée; dur, très friable; racines nombreuses et fines; nombreux pores fins et moyens; nombreux turricules; légèrement alcalin; limite nette et régulière (épaisseur de 5 à 19 pouces)

Bt 11 à 27 pouces; limon argilo-sableux (5YR 4/4) brun rougeâtre; brun rougeâtre foncé (5YR 3/4) à l'état humide; structure prismatique modérément grossière se séparant en structure polyédrique subangulaire faiblement à moyennement développée; très dur, friable; nombreux pores fins et moyens; pellicules minces et irrégulières d'argile sur les faces des prismes; grains de sable pontés par l'argile, omniprésents; turricules fréquents; légèrement alcalin; limite ondulée graduée (8 à 25 pouces d'épaisseur)

Btk1 27 à 38 pouces; limon argilo-sableux, rouge jaunâtre (5YR 4/6) à l'état humide; structure polyédrique subangulaire faiblement à moyennement développée; dur, friable; grains de sable pontés par l'argile; pellicules et filets de carbonate de calcium fréquents sur les faces des agrégats; intérieur des agrégats non calcaire; modérément alcalin; limite graduée ondulée (8 à 30 pouces d'épaisseur)

Btk2 38 à 56 pouces; limon argilo-sableux rose (5YR 7/3), brun rougeâtre clair (5YR 6/3) à l'état humide; structure polyédrique subangulaire faiblement à moyennement développée; dur, friable; valeur estimative de 60 pour cent en équivalent de carbonate de calcium; 30 pour cent en volume de concrétions de carbonate de calcium de moins de 1 pouce de diamètre; calcaire, modérément alcalin; limite graduée ondulée (6 à 36 pouces d'épaisseur)

Btk3 56 à 85 pouces; limon argilo-sableux rouge jaunâtre (5YR 5/6), rouge jaunâtre (5YR 4/6) à l'état humide; structure prismatique très grossière peu développée se séparant en une structure polyédrique subangulaire faiblement à moyennement développée; peu dur, friable; pellicules minces et irrégulières d'argile et grains de sable pontés par l'argile; quelques cordons, surtout verticaux, de corps mous de carbonate de calcium concentrés le long des faces des prismes; concrétions peu nombreuses de carbonate de calcium de moins de 1 pouce de diamètre; calcaire, modérément alcalin; limite graduée ondulée (8 à 50 pouces de diamètre)

Btk4 85 à 99 pouces; limon argilo-sableux brun rougeâtre clair (5YR 5/4), rouge jaunâtre (5YR 4/5) à l'état humide; structure prismatique très grossière peu développée se séparant en une structure polyédrique subangulaire faiblement à moyennement développée; dur, friable; pellicules minces et irrégulières d'argile et grains de sable pontés par l'argile; corps mous de carbonate de calcium peu nombreux, concentrés en colonnes verticales le long des faces des prismes; calcaire, modérément alcalin.

Annexe VI Propriétés physicochimiques du sol

Propriété	Horizon					Méthode
	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5	
Profondeur						
Texture % de sable % de silt % d'argile Classe de texture (USDA)						
Masse volumique						
Humidité du sol 0 bar 0,1 bar ⅓ bar 1 bar 5 bars 10 bars 15 bars						
pH						
Carbone organique (%)						
Capacité d'échange cationique (méq./100 g) Saturation en bases (%)						
Minéralogie de l'argile						
Surface spécifique						
Capacité d'échange anionique						
Autre						

Annexe VII Feuille de données météorologiques historiques

Le présent tableau peut être utilisé pour décrire les facteurs météorologiques pertinents pouvant influer sur la dissipation de la substance à l'essai dans des milieux terrestres.

Paramètre	Description du site	Source d'information
Précipitations mensuelles moyennes Janvier Février Mars Avril Mai Juin Juillet Août Septembre Octobre Novembre Décembre		
Température de l'air minimale/maximale moyenne Janvier Février Mars Avril Mai Juin Juillet Août Septembre Octobre Novembre Décembre		
Période annuelle moyenne sans gel Dates Nombre de jours		
Autre		

Annexe VIII Historique de l'utilisation et de la gestion du site pendant les trois années précédentes

Utilisation	Année précédente	Il y a deux ans	Il y a trois ans
Cultures ensemencées			
Utilisation de pesticide et d'engrais			
Méthodes de culture Travail du sol Pratiques d'irrigation			
Autre			

Annexe IX Critères proposés pour la sélection des modules

Indicateurs pour l'étude au champ
Avant de décider quels modules incorporer à l'étude au champ, le commanditaire de l'étude doit se poser les questions suivantes :

1. Quel est le potentiel de dissipation du composé d'origine et des principaux produits de transformation par une voie donnée (p. ex., volatilisation, lessivage, ruissellement)?

2. Le potentiel est-il assez élevé pour justifier des mesures dans les conditions du champ représentatives de l'utilisation réelle?

Dans beaucoup de cas, plusieurs critères ou une approche de type poids de la preuve, basés sur les propriétés physicochimiques de la substance à l'essai et les études en laboratoire, représentent la meilleure façon de répondre à ces questions. Aucune étude en laboratoire peut à elle seule prévoir de façon absolue la transformation, le transport ou la dissipation au champ. Cependant, les données obtenues en laboratoire donnent des indices quantitatifs ou semi-quantitatifs sur la persistance et la mobilité inhérentes aux conditions du champ.

Potentiel de volatilisation
Les propriétés physicochimiques importantes dont dépend la volatilisation sont la pression de vapeur et la solubilité dans l'eau. Le partage d'un composé chimique entre l'air et l'eau, qui est décrit par la loi d'Henry, peut augmenter ou diminuer le potentiel de volatilisation. L'adsorption par le sol est un processus important, qui réduit la volatilisation. Si cela est nécessaire, la volatilisation à partir du sol et de l'eau peut être étudiée spécialement dans les conditions du laboratoire de façon à obtenir des renseignements additionnels. La quantification des composés organiques volatils piégés lors des études en laboratoire sur la biotransformation ou le métabolisme dans le sol et les systèmes aquatiques vise également la volatilisation du composé d'origine et des produits de transformation.

Parmi les autres facteurs qui peuvent être considérés, il y a la méthode d'application (p. ex., foliaire, à la surface du sol ou encore par incorporation, injection ou application par arrosage), la température, la teneur en humidité du sol, la teneur en carbone organique du sol, la texture du sol, la porosité du sol, la persistance et le lessivage des résidus.

Pression de vapeur
La pression de vapeur mesurée d'un composé chimique est un guide pour déterminer sa volatilité et la probabilité qu'il gagne l'atmosphère. Une classification de la volatilité, basée uniquement sur la pression de vapeur est celle qui convient le mieux aux surfaces sèches, non absorbantes. De façon générale, les pesticides avec des pressions de vapeur $\leq 1 \times 10^{-6}$ mm Hg ($1{,}33 \times 10^{-4}$ Pa = $1{,}33 \times 10^{-1}$ mPa) sont considérés comme relativement non volatils dans les conditions du champ, alors que ceux dont la pression de vapeur est $\geq 3{,}9 \times 10^{-5}$ mm Hg ($5{,}20 \times 10^{-3}$ Pa = 5,2 mPa) sont considérés comme étant de volatilité intermédiaire à élevée dans les mêmes conditions (Kennedy et Talbert, 1977). Ainsi, une pression de vapeur $\geq 3{,}9 \times 10\text{-}5$ mm Hg ou 5,2 mPa à 25 °C soulève des craintes quant à la volatilisation potentielle de la matière active et à la dérive des vapeurs de celle-ci.

Loi d'Henry

La loi d'Henry concerne le partage d'un composé entre l'eau et l'air, processus qui peut augmenter ou diminuer la volatilisation globale du composé à partir de l'eau ou d'une surface humide. On peut calculer un taux de distribution entre le sol humide et l'eau à l'aide de l'équation suivante (Burkhard et Guth, 1981; EPA, 1975) :

$$\frac{C_{eau}}{C_{air}} = \left(\frac{S \times T \times 82{,}08 \times 760}{P \times PM \times 10^6} \right)$$

où :

C_{eau}	=	concentration du composé dans l'eau (µg/mL)
C_{air}	=	concentration du composé dans l'air (µg/mL)
S	=	solubilité du composé (µg/mL)
T	=	température absolue (°K = °C + 273,15)
82,08	=	constante des gaz parfaits, R, [(mL × atm)/(°K × mole)]
760	=	mm/atm
P	=	pression de vapeur (torr) du composé
PM	=	poids moléculaire du composé en grammes (g/mole)

Une classification de la volatilité à partir de l'eau, basée sur le rapport C_{eau}/C_{air} est présentée dans le tableau suivant (EPA, 1975) :

C_{eau}/C_{air}	Catégorie de volatilité
$< 10^2$	perte rapide à partir d'une surface d'eau
$10^2 - 10^3$	volatil à partir d'une surface d'eau
$10^3 - 10^5$	légèrement volatil à partir d'une surface d'eau
$> 10^5$	non volatil

Effet de l'adsorption par le sol

Étant donné que l'adsorption par le sol peut réduire de façon significative la volatilisation, on suppose que la volatilisation à partir d'un sol humide est la volatilisation à partir de l'eau, modifiée par l'adsorption. Le taux de distribution entre le sol humide et l'air peut être calculé à l'aide de l'équation suivante (Burkhard et Guth, 1981; EPA, 1975) :

$$\frac{C_{eau+sol}}{C_{air}} = \frac{C_{eau}}{C_{air}} \left(\frac{1}{r} + K_d \right)$$

où : $C_{eau + sol}$ = concentration du composé dans un sol humide (p/p en prenant le poids sec)
C_{eau} = concentration du composé dans l'eau (p/v)
C_{air} = concentration du composé dans l'air (p/v)
r = (poids du sol)/(poids de l'eau)
K_d = coefficient d'adsorption linéaire

Bien que ni l'EPA (1975) ni Burkhard et Guth (1981) n'aient présenté de classification générale pour la volatilité à partir des sols humides, plusieurs composés, qui ne sont pas des fumigants, ont été catégorisés comme étant volatils, légèrement volatils et non volatils à partir du sol humide, d'après leur taux de distribution sol humide/air et en supposant qu'un sol normal contient 2 % de carbone organique et présente une valeur de 6 pour r (rapport poids du sol/poids de l'eau).

Évaluation de la tendance de composés à se volatiliser à partir de l'eau et d'un sol humide (Burkhard et Guth, 1981; EPA, 1975)

Composé	Pression de vapeur		Solubilité dans l'eau (µg/mL)	C_{eau}/C_{air}	K_d [a]	$C_{eau + sol}/C_{air}$ [b]
	(mm/hg)	(mPa)				
Fumigants						
cis-1,3-D	$2,5 \times 10$		2700	$1,77 \times 10$	0,51	$1,2 \times 10$
trans-1,3-D	$1,85 \times 10$		2800	$2,49 \times 10$	0,56	$1,81 \times 10$
EDB	$7,7 \times 10^{-1}$		3370	$4,33 \times 10$	0,65	$3,54 \times 10$
DBCP	$5,8 \times 10^{-1}$		1230	$1,67 \times 10^{2}$	2,58	$4,59 \times 10^{2}$
Volatil à partir du sol humide						
chloronèbe	$3,0 \times 10^{-3}$		8	$2,35 \times 10^{2}$	23,2	$5,49 \times 10^{3}$
EPTC	$1,97 \times 10^{-2}$	$2,62 \times 10^{3}$	370	$1,84 \times 10^{3}$	5,66	$1,07 \times 10^{4}$
dichlobénil	$5,5 \times 10^{-4}$	$7,32 \times 10$	18	$3,48 \times 10^{3}$	3,28	$1,2 \times 10^{4}$
Légèrement volatil à partir du sol humide						
disulfoton	$1,8 \times 10^{-4}$		15	$5,55 \times 10^{3}$	42,6	$2,37 \times 10^{5}$
diazinon	—	9,71	40	$3,29 \times 10^{4}$	10	$3,34 \times 10^{5}$
gamma-HCH	$3,2 \times 10^{-5}$	4,26	10	$1,96 \times 10^{4}$	26,8	$5,29 \times 10^{5}$
isazophos	—	4,26	150	$2,73 \times 10^{5}$	2,06	$6,08 \times 10^{5}$
DDT	$1,9 \times 10^{-7}$	$2,53 \times 10^{-2}$	0,0012	$3,26 \times 10^{2}$	4 860	$1,58 \times 10^{6}$

Composé	Pression de vapeur		Solubilité dans l'eau (µg/mL)	C_{eau}/C_{air}	K_d [a]	$C_{eau+sol}/C_{air}$ [b]
	(mm/hg)	(mPa)				
Non volatil à partir du sol humide						
parathion	$3,8 \times 10^{-5}$	5,05	20	$3,3 \times 10^{4}$	209	$6,9 \times 10^{6}$
métolachlore	—	1,73	530	$2,63 \times 10^{6}$	2,73	$7,62 \times 10^{6}$
chlorprophame	$1,0 \times 10^{-5}$		88	$8,0 \times 10^{5}$	11,8	$1,0 \times 10^{7}$
atrazine	$8,9 \times 10^{-7}$		33	$3,2 \times 10^{6}$	3,44	$1,2 \times 10^{7}$
méthidathion	—	$1,33 \times 10^{-1}$	240	$1,45 \times 10^{7}$	3,71	$5,62 \times 10^{7}$
monuron	$5,0 \times 10^{-7}$	$6,65 \times 10^{-2}$	230	$4,2 \times 10^{7}$	1,66	$7,67 \times 10^{7}$
métalaxyl	—	$2,93 \times 10^{-1}$	7100	$2,11 \times 10^{8}$	0,75	$1,93 \times 10^{8}$

[a] coefficient d'adsorption au sol, corrigé pour un sol normal contenant 2 % de carbone organique

[b] sol sur eau du sol (p/p) = 6; eau du sol sur air du sol (v/v) = 1

Compte tenu des valeurs calculées pour $C_{eau+sol}/C_{air}$ au tableau précédent, la catégorisation suivante semble raisonnable pour la volatilisation à partir d'un sol humide à 2 % de carbone organique et un rapport sol sur eau (p/p) de 6.

Classification de la volatilité à partir d'un sol humide, basée sur le rapport $C_{eau+sol}/C_{air}$:

$C_{sol+eau}/C_{air}$	Volatilité à partir d'un sol humide [a]
$< 1 \times 10^{3}$	perte rapide à partir d'un sol humide
$1 \times 10^{3} - 1,5 \times 10^{4}$	volatil à partir d'un sol humide
$1,5 \times 10^{4} - 1 \times 10^{5}$	volatilité intermédiaire à partir d'un sol humide
$1 \times 10^{5} - 2 \times 10^{6}$	légèrement volatil à non volatil à partir d'un sol humide
$> 2 \times 10^{6}$	non volatil à partir d'un sol humide

[a] sol à 2% de carbone organique; sol sur eau du sol (p/p) = 6; eau du sol sur air du sol (v/v) = 1

D'après les données et la catégorisation ci-dessus, la volatilisation des composés chimiques à partir du sol dans les conditions du laboratoire devrait être examinée dans le cas des composés dont la volatilité ($C_{sol+eau}/C_{air}$) est $\leq 10^{6}$. De plus, des valeurs $\leq 10^{5}$ indiquent qu'il faut effectuer des études sur la volatilité dans les conditions du champ.

Potentiel de lessivage

Le déplacement d'un composé chimique à travers le sol est fonction de plusieurs facteurs, notamment des précipitations et de l'irrigation ainsi que des propriétés du composé et du sol. De façon générale, le lessivage est plus rapide et plus étendu dans des sols à texture grossière et dans

ceux qui ont une faible teneur en matière organique et en argile. L'évaluation du potentiel de lessivage à des sites se trouvant dans des régions où l'utilisation est spécifique devrait également comporter une estimation de la possibilité d'écoulement préférentiel à travers des vides de taille relativement grande, comme les fissures, les tunnels creusés par les racines et les karsts.

Guth et Hörmann (1987) ont élaboré une classification de la mobilité, basée sur le lessivage sur colonne de sol. Le monuron a été proposé comme composé de référence.

Le tableau ci-dessous (adapté de Guth et Hörmann, 1987) présente des facteurs de mobilité relative[1] (FMR) provenant d'études de lessivage sur colonne de sol avec les catégories de mobilité correspondantes pour divers pesticides :

Plage de FMR	Composé (FMR)	Catégorie de mobilité
< 0,15	fluorodifène (< 0,15), parathion (< 0,15)	I non mobile
0,15 – 0,8	profénophos (0,18), propiconazole (0,23), diazinon (0,28), diuron (0,38), terbuthylazine (0,52), méthidathion (0,56), prométryne (0,59), alachlore (0,66), métolachlore (0,68)	II légèrement mobile
0,8 – 1,3	monuron (1,00), atrazine (1,03), simazine (1,04), fluométuron (1,18)	III modérément mobile
1,3 – 2,5	prométron (1,67), cyanazine (1,85), bromacil (1,91), karbutilate (1,998)	IV assez mobile
2,5 – 5,0	dioxacarbe (4,33)	V mobile
> 5,0	monocrotophos (> 5,0), dicrotophos (> 5,0)	VI très mobile

[1] Le facteur de mobilité relative est calculé comme suit :

$$\text{FMR} = \left(\frac{\text{distance de lessivage du composé testé (cm)}}{\text{distance de lessivage du composé de référence (cm)}} \right)$$

L'adsorption d'un composé chimique au sol, exprimée par les coefficients d'adsorption K_d et K_{co}, est un déterminant majeur du potentiel de lessivage. La classification du potentiel de mobilité suivante, de McCall *et al.* (1981), est basée sur le coefficient d'adsorption de carbone organique du sol, K_{co}, et convient mieux aux composés chimiques non ioniques.

Le tableau suivant décrit la classification du potentiel de mobilité de composés chimiques dans le sol d'après les temps de rétention CPLHP (McCall *et al.*, 1981).

K_{co}	Mobilité
0 – 50	très élevée
50 – 150	élevée
150 – 500	moyenne
500 – 2 000	faible
2 000 – 5 000	légère
> 5 000	non mobile

Le potentiel de lessivage est donné par une classification de la mobilité de moyenne à très élevée.

La dissociation des composés ioniques résultant du pH du sol ambiant influe sur l'adsorption et, par conséquent, sur la mobilité dans le sol. Le potentiel de lessivage des espèces anioniques qui sont chargées négativement au pH du sol ambiant est probablement très élevé. Les effets du pH du sol sur l'adsorption des acides et des bases sont résumés par Tinsley (1979).

Effet du pH sur l'adsorption des acides et des bases par les sols (Tinsley, 1979)

Composé	Espèce moléculaire/ionique		Effet du pH
	pH faible	pH élevé	
Acide fort	Anion	Anion	Faible
Acide faible	Molécule neutre	Anion	Effet important : moins d'adsorption à $pH > pK_a$
Base forte	Cation	Cation	Diminution à très faible pH
Base faible	Cation	Molécule neutre	Adsorption croissante à $pH = pK_a$, décroissante à $pH < pK_a$
Molécule polaire	Molécule neutre	Molécule neutre	Faible
Molécule non polaire	Molécule neutre	Molécule neutre	Peu d'effet

D'autres facteurs, comme la persistance du composé, influent sur son potentiel de lessivage. Cohen *et al.* (1984) ont résumé les diverses caractéristiques physicochimiques, de transformation et de mobilité d'un composé chimique qui peut être lessivé dans un sol présentant des conditions normales.

- Solubilité dans l'eau > 30 ppm
- K_d < 5 et habituellement < 1 ou 2
- K_{co} < 300 à 500
- Constante de la loi d'Henry < 10^{-2} atm· m^3/mole
- Chargé négativement (soit complètement, soit partiellement) à pH ambiant
- Demi-vie d'hydrolyse > 25 semaines
- Demi-vie de photolyse > 1 semaine
- Demi-vie dans le sol > 2 à 3 semaines

À noter qu'aux fins de l'évaluation du potentiel de lessivage, tous ces critères doivent être considérés comme un tout, et non individuellement.

Gustafson (1989) a établi l'indice de potentiel de lessivage suivant, basé sur la persistance dans le sol et l'adsorption :

$$GUS = \log_{10}(t_{1/2\,sol}) \times (4 - \log_{10}(K_{co}))$$

où : $t_{½\ sol}$ = temps pour 50 % de diminution dans le sol dans les conditions du champ

K_{co} = coefficient d'adsorption du carbone organique du sol

Cet indice convient le mieux pour les composés non ioniques. Il est préférable d'utiliser les valeurs de métabolisme ou biotransformation obtenues en laboratoire pour $t_{½\ sol}$, vu que les valeurs au champ incluent la diminution par lessivage (qui fait l'objet de l'évaluation). Dans tous les cas, d'après la cote GUS calculée, le potentiel de lessivage des composés peut être catégorisé comme suit :

Système de classification basé sur les cotes GUS calculées (Gustafson, 1989)

GUS	Potentiel de lessivage
> 2,8	lessivable
> 1,8 et < 2,8	à la limite d'être lessivable
< 1,8	non lessivable

Le potentiel de lessivage des composés dont les cotes GUS sont > 1,8 devraient faire l'objet de recherches additionnelles.

Références

Burkhard, N. et J.A. Guth. 1981. Rate of volatilisation of pesticides from soil surfaces; comparison of calculated results with those determined in a laboratory model system. *Pestic. Sci.* 12(1): 37-44.

Cohen, S.Z., S.M. Creeger, R.F. Carsel et C.G. Enfield. 1984. Potential for pesticide contamination of groundwater resulting from agricultural uses. Dans : R.F. Krugger et J.N. Seiber (éd.). *Treatment and Disposal of Pesticide Wastes*. ACS Symposium Series No. 259. American Chemical Society, Washington (DC). p. 297-325.

Gustafson, D.I. 1989. Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.* 8: 339-357.

Guth, J.A. et W. D. Hörmann. 1987. Problematik und Relevanz von Pflanzenschutzmittel-Spuren in Grund(Trink-)Wasser. Schr.-Reihe Verein WaBoLu, 68: 91-106.

Kennedy, J.M. et R.E. Talbert. 1977. Comparative persistence of dinitroaniline type herbicides on the soil surface. *Weed Sci.* 25(5): 373-381.

McCall, P.J., R.L. Swann et D.A. Laskowski. 1983. Partition Models for Equilibrium Distribution of Chemicals in Environmental Compartments. Dans : R.L. Swann et A. Eschenroder (éd.). *Fate of Chemicals in the Environment*. American Chemical Society. p. 105-123.

Tinsley, I.J. 1979. *Chemical concepts in pollutant behaviour.* John Wiley and Sons, New York.

United States Environmental Protection Agency. 1975. *Volatilization studies. Guidelines for registering pesticides in the United States.* 40 FR (123): 26889-26891.